

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Факультет електроніки  
(повна назва інституту/факультету)

мікроелектроніки  
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»  
УДК \_\_\_\_\_

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_  
(підпис) (ім'я, ПРІЗВИЩЕ)  
“ ” \_\_\_\_\_ 2020 р.

## Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 153 Мікро- та наносистемна техніка  
(код і назва)

на тему: Сенсор нітратів для навчально-цифрової лабораторії  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Виконав (-ла): студент (-ка) 2 курсу, групи ДП-92мп  
(шифр групи)

Чипегін Дмитро Віталійович  
(прізвище, ім'я, по батькові) \_\_\_\_\_ (підпис)

Науковий керівник проф. каф. МЕ, к.т.н., доцент,

Анатолій ОРЛОВ  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) \_\_\_\_\_ (підпис)

Консультант з нормоконтролю доц., к.ф.-м.н., с.н.с.

Георгій СВЄЧНИКОВ  
\_\_\_\_\_ (підпис)

Консультант з інформаційних питань доц., к.т.н. Юрій ДІДЕНКО  
(підпис) \_\_\_\_\_

Рецензент \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) \_\_\_\_\_ (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань. Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ – 2020 року

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»**

Інститут (факультет) \_\_\_\_\_ електроніки \_\_\_\_\_  
(повна назва)

Кафедра \_\_\_\_\_ мікроелектроніки \_\_\_\_\_  
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність 7.05080103 Мікроелектронні інформаційні системи  
(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_  
(підпис) (ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**ЗАВДАННЯ  
на магістерську дисертацію студенту**

Чипегіна Дмитра Віталійовича  
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Сенсор нітратів для навчально-цифрової лабораторії,  
науковий керівник дисертації проф. каф. МЕ, к.т.н, проф. Орлов А.Т.,  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р. № \_\_\_\_\_

2. Термін подання студентом дисертації \_\_\_\_\_

3. Об'єкт дослідження Датчик нітратів для навчально-цифрової лабораторії

4. Предмет дослідження Датчик нітратів що можна використовувати в сучасних навчально-цифрових лабораторіях

5. Перелік завдань, які потрібно розробити 1. Вивчення потенціометричного відгуку мембран сенсора. 2. Визначення області РН-функціонування мембран. 3. Дослідження часу відгуку нітрат-селективних електродів. 4. Дослідження характеристик існуючих промислових сенсорів. 5. Дослідження характеристик сенсорів на основі плівок іон-селективного електрода.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу 1.Графіки залежності показників сенсору в залежності від температури та матеріалу датчика.  
2.Залежності опору сенсора від кількості домішок у розчині нітрат-іона.  
3.Принципова схема стенду для лабораторного вимірювання кількості нітратів.  
4. Схема будови рідинного електрода.

7. Орієнтовний перелік публікацій \_\_\_\_\_

8. Консультанти розділів дисертації\*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

9. Дата видачі завдання 01.09.2020

### Календарний план

№	Назва етапів виконання дипломного проекту	Термін виконання етапів проекту	Примітка
1.	Літературний огляд.	01.09.20-15.09.20	
2.	Вивчення потенціометричного відгуку мембран сенсора.	16.09.20-24.09.20	
3.	Визначення області РН-функціонування мембран.	25.09.20-01.10.20	
4.	Дослідження часу відгуку нітрат-селективних електродів.	02.10.20-15.10.20	
5.	Дослідження характеристик існуючих промислових сенсорів.	16.10.20-20.10.20	
6.	Дослідження характеристик сенсорів на основі плівок іон-селективного електрода.	21.10.20-25.10.20	
7.	Оформлення дипломної роботи.	26.10.20-30.11.20	

\* Консультантом не може бути зазначено наукового керівника магістерської дисертації.

Студент

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Чипегін Д.В.

\_\_\_\_\_  
(ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

Науковий керівник дисертації

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Орлов А.Т.

\_\_\_\_\_  
(ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

## РЕФЕРАТ

Роботу викладено на 101 сторінках, вона містить 4 розділи, 27 ілюстрацій, 27 таблиць та 33 джерел в переліку посилань.

Об'єктом дослідження став датчик нітратів.

Предмет роботи –пристрій - індикатор нітратів для навчально-цифрової лабораторії призначений для оцінки кількісного вмісту нітратів.

Метою даної роботи є дослідження існуючих датчиків та розробка власного сенсору нітратів.

Перший інформаційно-аналітичний розділ роботи дозволив розглянути вже існуючі розробки, оцінити їх методи роботи, та обрати найбільш підходящий метод для нашої роботи.

У другому розділі викладено математичний розрахунок сенсору нітратів та викладено принцип його роботи.

У третьому розділі йде опис стартапу та бізнес моделі.

Ключові слова: сенсор нітратів, датчик нітратів, нітратомір, цифрова лабораторія, датчик для цифрової лабораторії, оптоволоконний датчик.

## **ABSTRACT**

The work is presented on 101 pages, it contains 4 sections, 27 illustrations, 27 tables and 33 sources in the list of references.

The object of the study was a nitrate sensor.

Subject of work - device - nitrate indicator for digital training laboratory is designed to assess the quantitative content of nitrates.

The purpose of this work is to study existing sensors and develop its own nitrate sensor.

The first information-analytical section of the work allowed us to consider existing developments, evaluate their methods of work, and choose the most appropriate method for our work.

In the second section the mathematical calculation of the nitrate sensor is stated and the principle of its work is stated.

The third section describes the startup and business model.

Key words: nitrate sensor, nitrate sensor, nitrate meter, digital laboratory, sensor for digital laboratory, fiber optic sensor.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ .....	8
ВСТУП .....	9
1. ОГЛЯД ТЕХНІЧНИХ РІШЕНЬ .....	11
1.1 Аналіз існуючих розробок і їх характеристика .....	11
1.1.1 Аналіз цифрової лабораторії Einstein (by Fourier) компанії (Fourier Systems) .....	11
1.1.2 Аналіз цифрової лабораторії Vernier .....	16
1.1.3 Аналіз цифрової лабораторії ReLab .....	18
1.1.4 Аналіз цифрової лабораторії Pasco .....	20
1.1.5 Аналіз цифрової лабораторії «Архімед» .....	22
1.1.6 Аналіз цифрової лабораторії L-мікро® .....	26
1.1.7 Аналіз звичайних промислових нітратомірів .....	28
1.2 Класифікація нітрат-селективних електродів .....	32
1.2.1 Електромагнітні датчики .....	34
1.2.2 Оптичні датчики .....	37
1.2.2 Електроди з твердою мембраною .....	44
1.2.3 Газові електроди .....	50
1.3 Основні характеристики іон-селективних електродів .....	54
1.4 Висновки до розділу .....	64
2. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА .....	65
2.1 Принципи датчиків і метод моделювання .....	61
2.2 Експериментальна частина .....	68
2.3 Результати розділу .....	80
3. РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ .....	85
3.6 Висновки до розділу .....	96
4. ВИСНОВКИ .....	97
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ .....	98

## **ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,**

### **СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

ТФБNa – тетрафенілборат натрію

ТОABr – тетраоктиламмоній бромід

ICE – іон-селективний електрод

ISE – іон-селективний електрод

IUPAC – Міжнародний союз фундаментальної та прикладної хімії

USB – Порт для підключення до комп'ютора



## ВСТУП

Розвиток суспільства, науково-технічний прогрес, автоматизація всіх сфер життєдіяльності людей - все це впливає на ставлення підрастаючого покоління до процесу навчання і не тільки позитивно. На жаль, виникають проблеми розвитку розумових і творчих здібностей, формування комунікативних і трудових умінь, і ін.

Нововведення в навколишньому середовищі (в побуті, на виробництві, в соціумі, на природі) диктують необхідність вдосконалення навчального процесу в загальноосвітніх закладах, тобто використання нових засобів для активізації розумової діяльності учнів, пошуку нових методів викладання, в тому числі і під час навчання фізиці .

В Україні з'явилися цифрові лабораторії для того, щоб процес навчання природничих наук був більш ефективним. Створилися моделі, наближені до реальних умов.

Для успішного використання цифрових лабораторій необхідні методичні розробки для лабораторних робіт. У комплекті з обладнанням є методичні посібники, але вказується не велика кількість лабораторних робіт і не для всіх видів датчиків. У такій ситуації вчителям на допомогу приходить фантазія і методична кмітливість.

На світовому ринку обладнання є досить багато пропозицій, основними тут можна назвати наступні: Vernier, Einstein, Архімед від Fourier systems, ЛабДиск, SenseDisc, ReLab, Pasco, Labotrix і ін. Слід зазначити, що у деяких цифрових лабораторій точність даних настільки висока, що вони придатні до використання не тільки в школі, а й у вищих навчальних закладах для проведення практикумів у студентів факультетів природничого напрямлення або польових практик.

Об'єкт дослідження: цифрові лабораторії. Предмет дослідження: принцип роботи цифрових лабораторій. Гіпотеза: Якщо розробити лабораторні роботи на базі цифрової лабораторії з урахуванням наявних цифрових датчиків, і

забезпечуючи можливість їх застосування на уроках і в позаурочній проектно-дослідницької діяльності учнів, то це дозволить розширити дидактичний арсенал вчителя.

## **1. ОГЛЯД ТЕХНІЧНИХ РІШЕНЬ**

### **1.1 Аналіз існуючих розробок і їх характеристика**

#### **1.1.1 Аналіз цифрової лабораторії Einstein (by Fourier) компанії (Fourier Systems)**

Світ змінюється, з кожним днем з'являється все більше технологічних рішень та відкривається безліч нових можливостей. Сучасні технології доступні зараз і в освіті. Для проведення фізичних, хімічних або біологічних дослідів можна використовувати цифрові вимірювальні лабораторії. Цифрові лабораторії Einstein <sup>™</sup> - це приладдя, що дозволяє швидко робити вимірювання, створювати графіки і таблиці отриманих даних, робити їх математичну обробку.

Цифровий комплекс Einstein<sup>™</sup> працює на базі реєстраторів нового покоління, які проводять автоматизований збір та обробку даних, забезпечують надвисоку точність та чутливість і в той самий час вони прості у використанні, з ними можна проводити дослідження навіть в польових умовах.

Все частіше саме таке рішення з'являється в сучасних навчальних закладах. Нові інструменти замінюють старі методи оцінки явищ, проведення експериментів. І заміна завжди не рівноцінна – цифрові вимірювальні комплекси значною мірою перевищують можливості методів, що відходять в історію.

Ці нові можливості не лише в економії бюджету на оснащенні – коли один пристрій замінює декілька інших. Це підвищення точності, більше функцій та головне – можливість контролювати одразу ряд різних пов'язаних показників для вивчення залежностей і закономірностей. Тепер це повинно бути доступно всім.

Для організації роботи з цифровим вимірювальним комплексом було використано навчальний методичний посібник «Метод використання цифрового вимірювального комплексу для демонстраційних експериментів та

лабораторних робіт». Цей посібник містить інформацію про використання комплексу Ейнштейна в лабораторіях, демонстраційні експерименти та практичні роботи з хімії, фізики та біології.

Цифровий вимірювальний комплекс Einstein™ – це міні-лабораторія, що включає в себе «LabMate+» – легкий, бездротовий реєстратор даних нового типу, оснащений шістьма вбудованими датчиками (ЧСС, вологості, освітленості, УФ-випромінювання, тиску, температури), які найчастіше використовують у навчальній програмі. Ця всебічна можливість дозволяє проводити велику кількість різноманітних експериментів, перетворюючи тим самим звичайні комп'ютери, планшети чи смартфони у зрілі цифрові науки та наукові лабораторії. Отримані дані про фізичну кількість негайно відображаються на моніторі у графічно залежній формі. Крім того, за допомогою електронного мікроскопа, який постачається в комплекті з приладом, студенти зможуть потрапити у мікроскопічний світ.



Рис. 1 – зображення зовнішнього вигляду планшету для цифрової лабораторії Einstein.

Цифрова лабораторія einstein дозволяє створити лабораторію, яка може відповідати навчальним завданням кожного вчителя: біології, хімії, фізиці,

математиці, географії, гуманітарним наукам, електриці та магнетизму та екології. За допомогою різних цифрових датчиків можна проводити великі дослідження, демонстраційні та лабораторні роботи, а також дослідницькі проекти, які можуть допомогти вирішити та розробити міждисциплінарні завдання.

Цифрові лабораторії einstein можуть бути оснащені будь-яким з 65 датчиків, в тому числі:

Датчик температури (-40. +140 ° C), Датчик температури -200 - 400 °, Датчик температури 0-1200 °C, Датчик тиску 15-115 кПа, Датчик тиску 20-400 кПа, Датчик відстані, Датчик сили, Датчик прискорення, Датчик кута повороту, Шків рахунковий, Датчик ворота з фотоелементом, Колориметр, Датчик капель, Швидкість потоку (вітратомір), Датчик артеріального тиску, Датчик ЕКГ, Датчик ЧСС (при фізичних навантаженнях), Датчик ЧСС, Датчик дихання, Датчик вологості, Датчик вологості ґрунту, Датчик освітленості, Датчик освітленості трьохдіапазонний, Датчик УФ-випромінювання, Датчик мікрофонний, Датчик рівня шуму (звуку), Датчик електричного заряду, Амперметр, Міліамперметр, Датчик напруги +/- 2,5В, Датчик напруги +/- 25В, Датчик напруги 5В, Датчик напруги трьохдіапазонний, Датчик електропровідності, Датчик магнітного поля двохосний, Датчик магнітного поля, Датчик Мутномір 0-200, Датчик амонію з електродом, Датчик кальцію з електродом, Датчик хлориду з електродом, Датчик вуглекислого газу, Датчик нітрат-іонів 0,02-40.000ppm, Датчик вмісту кисню, Датчик рН, Датчик калію з електродом, Лічильник Гейгера-Мюллера[1].

Нас цікавить, з усіх вище перерахованих датчиків, датчик нітратів.

Широко застосовуються нітрати - від добрив до вибухових речовин. У сільському господарстві нітрат допомагає утворювати азот, який є важливим будівельним матеріалом для рослинних білків. Нітрат у азотистих вибухових речовинах містить атоми азоту, які слабо зв'язані з киснем. Коли зв'язок розривається, атом азоту міцно зв'язується з іншими атомами азоту,

утворюючи дуже міцний зв'язок і виділяючи багато енергії. Хімічним символом нітрату є  $\text{NO}_3^-$ .



Рис. 2 – датчик нітратів компанії einstein

Нітратний датчик містить електрод Permafil (що не перезаряджається), що містить окислену форму нітрату всередині мембрани. При введенні в розчин, що містить молекули нітратів, нітрат у розчині притягується до окисленого хлориду в мембрані. Вимірюючи електричний потенціал цього притягання, датчик може визначити рівень нітратів у розчині. Оскільки вони залучають лише інші молекули нітратів, герметичні електродні датчики добре працюють навіть у розчинах, що містять численні елементи.

Специфікація датчика:

Діапазон концентрації:  $7 \times 10^{-6}$  до 1 М (0,1 до 14000 проміле)

Роздільна здатність (12-біт): 0,15 мВ

Мінімальний розмір вибірки: 5 мл у склянці 50 мл 10

Частота оновлення даних: 10 разів на секунду

Діапазон рН: Від 2,5 до 11 рН

Температурний діапазон : Від 0 до 50 ° C

Відтворюваність:  $\pm 4\%$

Опір електродів: Від 1 до 4 МОм

Іони, що заважають:  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$

Комплект датчика:

- датчик нітратів іонів
- Підсилювач ISE (іонно-селективний електрод) із підсилювачем
- 1 унція NH - 3 Регулятор іонної сили (ISA)
- 1 унція NH - 3 10 ppm як стандарт N
- 1 унція NH - 3 1000 ppm як стандарт N

Підготовка електрода:

1. Зніміть захисну пластикову кришку з кінчика електрода і обережно струсіть електрод вниз, як термометр, щоб видалити всі бульбашки повітря, що потрапили всередину. Увага: Не торкайтесь пальцями мембрани з ПВХ.
2. Промийте електрод водою DI і протріть насухо. Не натирайте насухо.
3. Кондиціонуйте електрод, замочуючи його у передбачених 10 ppm NO - 3 стандартний розчин протягом 30 хвилин.
4. Після періоду кондиціонування промийте кінчик електрода дистильованою водою і витріть насухо.
5. Електрод готовий до використання.

Перед використанням цей датчик повинен бути відкалібрований. Для калібрування електрода використовуються два розчини різної концентрації (залежно від діапазону вимірювань). ISA додається до всіх рішень, щоб гарантувати, що зразки та стандарти мають однакову іонну силу.

Найкраще відкалібрувати електрод за допомогою одного реального зчитування нижче очікуваного показника та одного реального зчитування вище очікуваного показника. Наприклад, якщо ви очікуєте показник приблизно 100 ppm, найкраще калібрувати з одним реальним зчитуванням нижче 100 ppm і одним реальним зчитуванням вище 100 ppm.

Якщо вимірювання електрода не знаходиться в межах норми, наступна процедура може відновити електрод.

1. Замочіть електрод у стандартному розчині 10 ppm на 10 хвилин перед використанням.

2. Повторіть процедуру знову.

### **1.1.2 Аналіз цифрової лабораторії Vernier**

У природному процесі цифрова лабораторія використовується для практичних занять та лабораторних експериментів на навчальних курсах, а також для організації дослідницьких практикумів та навчальних дослідницьких проектів у класах та аудиторіях. Вони забезпечують функції автоматичного збору та обробки даних, що дозволяє відображати хід експерименту у вигляді графіків, таблиць та показань приладів. Результати експерименту можна зберігати в режимі реального часу та додатково аналізувати. На українському ринку є багато котирувань із-за кордону, але жодних пропозицій від вітчизняних виробників. Лабораторія відрізняється кількістю доступних датчиків, способами підключення та цінами.

У процесі навчальної діяльності в цифровій лабораторії студенти формують уявлення про сучасні форми та основні методи фізико-хімічного аналізу та розвивають вміння використовувати нетекстові джерела інформації. Цей метод повністю задовольняє мету забезпечити пріоритет розвитку студентів у широкому діапазоні загальнонавчальних та предметних навичок і освоїв діяльність з формування пізнання, інформації та спілкування.

Американські Цифрові лабораторії AFS (Vernier) мають понад 60 датчиків для зняття показань і кілька варіантів пристроїв для збору даних система збору даних (ССД) AFS™, LabQuest, LabQuest Mini, Go! Link.

Останній призначений для підключення датчиків аналогового типу Vernier безпосередньо до USB-порту комп'ютера і коштує близько 8 тис. грн.[2].





Рис. 3 – система для підключення аналогових датчиків до порту комп'ютера від компанії Vernier

LabQuest 2 - спеціалізоване, багатoproфільне пристрій має ряд цікавих функціонально дозволяє не тільки проводити вимірювання і збирати експериментальні дані, але і обмінюватися ними між учнями і вчителем завдяки вбудованому модулю бездротового зв'язку Wi-Fi і Bluetooth.

- Великий кольоровий сенсорний екран з високою роздільною здатністю дозволяє легко управляти пристроєм як стилусом, так і пальцями.

- LabQuest 2 оснащений акселерометром для визначення його положення в просторі і вибору оптимальної орієнтації екрану.

- Пристрій має високу швидкість відгуку, побудови графіків і таблиць.

- LabQuest 2 має вбудований модуль системи навігації GPS.

Останнім часом з'явилися нові можливості:

- 16 нових датчиків Go Direct™

Можливість передавати дані через інтерфейс USB на стаціонарні ПК або ноутбуки, а також за бездротовою технологією Bluetooth на ПК, хромбук (Chromebooks) і мобільні пристрої.

- Не потрібно інтерфейс збору даних

- Безкоштовне програмне забезпечення Graphical Analysis 4

Особливістю датчиків Vernier, є можливість використання датчиків в роботах LEGO NXT і EV3.



Рис.4 – зображення пристрою LabQuest 2 від компанії Vernier

Комплекс цифрових вимірювальних приладів має непоганий набір навчально-методичних матеріалів.

Пропонуються різні комплекти цифрових вимірювальних приладів для всіх рівнів і напрямків освіти.

Комплекс цифрових вимірювальних приладів з фізики з можливістю комутації з технічними засобами навчання педагога (Базовий комплект) коштує 70 000 грн.

Розширений набір з фізики для педагога пропонується за 175 000 грн.

### **1.1.3 Аналіз цифрової лабораторії ReLab**

Цифрова лабораторія Relab Kids представляє дошкільну освіту. Програмне забезпечення розроблено спільно з методистами компанії, а також підходить для навчання дітей до п'яти років. Цей метод дозволяє дітям навчитися працювати незалежно від інформації, проводити експерименти та консолідувати свої дослідження на підсвідомому рівні.



Рис. 5 – зображення цифрової лабораторії Relab Kids

Найпоширенішою лінійкою продуктів школи є стандартна цифрова лабораторія, бездротова цифрова лабораторія із вбудованими датчиками, кількома датчиками та новинками бездротових рішень! Цифрова лабораторія Relab може допомогти студентам сформувати творчі наукові методи для реалізації дослідницьких проектів та надати гнучкі освітні рішення для підготовки ЗНО та ДПА.

Relab розробив низку комплексних лабораторних засобів та обладнання з різних дисциплін для професійних та вищих навчальних закладів. Відмінною рисою виготовленого обладнання є його повна інтеграція з інформаційно-вимірювальними системами, що дозволяє студентам безпосередньо спостерігати приховані основні фізичні процеси.

Найбільш широко представлена лінійка продуктів для шкіл - це стандартні цифрові лабораторії, мобільні цифрові лабораторії з вбудованими датчиками, мультідатчікі і новинка - бездротові рішення! Цифрові лабораторії Relab допомагають формувати творчий і науковий підхід учнів до реалізації дослідницьких проектів, а так само є гнучким освітнім рішенням при підготовці до ЄДІ і ДПА.

Статус вітчизняного виробника дає ряд переваг для клієнтів Relab:

- продукція адаптована під вітчизняний стандарт освіти

- виявляється цілодобова технічна підтримка клієнтів
- проводиться робота з відгуками і зворотним зв'язком
- доступна можливість придбання товарів у роздріб

Особливості обладнання:

- Датчики підключаються до мобільних планшетів або комп'ютерів безпосередньо через USB порт, без використання додаткових пристроїв (реєстраторів даних)

- Можливість використання мульти-датчиків

- Можливість використання мобільних лабораторій з вбудованими датчиками

- Цифрові датчики оснащені вбудованою пам'яттю, в якій можна зберігати дані до 10-ти експериментів

- Управління вибором діапазону вимірювання датчиків проводиться безпосередньо з програмного забезпечення (а в деяких датчиках діапазон вибирається автоматично)

- Програмне забезпечення доступно в варіантах для Windows, OS X, Android і iOS. На всіх платформах має ідентичний інтерфейс

- Підтримує підключення і відключення датчиків безпосередньо під час збору даних - «на гарячу», без переривання ходу виконання експерименту і втрати результатів

- Можливість установки ПО на особисті пристрої учнів і викладачів

- Програмне забезпечення Relab Lite є безкоштовним і вільним для скачування

Цифрова лабораторія з вбудованими датчиками RELAB INSIDE (Хімія), що включає в себе планшетний реєстратор з інтегрованими цифровими датчиками (4 шт.), Програмне забезпечення RELAB Lite, довідково-методичний посібник можна купити за 25 000 грн[2].

#### **1.1.4 Аналіз цифрової лабораторії Pasco**

Асортимент включає різноманітне високотехнологічне обладнання: від цифрових датчиків і навчальних столів, що використовуються для лабораторних робіт у шкільних програмах, до таких високотехнологічних предметів у галузі науки і техніки.



Рис. 6 – зображення деяких датчиків та систем від компанії Pasco

Апаратні рішення PASCO доповнюються програмним забезпеченням, яке представляє собою потужний інструмент, як для моніторингу експериментальних даних, так і для глибокого аналізу, з можливістю виведення математичних закономірностей, ведення журналу наукових спостережень і спільної роботи з іншими учасниками практикуму. Є ліцензії ПО декількох типів, в тому числі одна ліцензія на установу.

Є готові набори та експериментальні установки, STEM модулі, більше 70 цифрових датчиків і мульти-датчиків, а також безліч установок і навчальних стендів для демонстрації фізичних, хімічних, біологічних явищ і процесів. Наявність навчальних стендів і установок різного рівня складності забезпечує більш легкий перехід між школою, технікумом і вузом. Датчики пропонуються як провідні, так і бездротові. Пропонується кілька типів інтерфейсів.

Відносно висока вартість обладнання компенсується неперевершеною широтою спектра пропонованих датчиків і установок, якістю обладнання і сильною методичною підтримкою.

#### Основні переваги цифрових лабораторій PASCO

- Широкий асортимент: більше 1600 товарних позицій, включаючи більше 70 цифрових датчиків і мульти-датчиків, а також безліч установок і навчальних стендів для демонстрації фізичних, хімічних, біологічних явищ і процесів.
- Висока точність.
- Надійність. На цифрові вимірювальні датчики діє гарантія терміном на 5 років;
- BYOD. Можливість використання особистих мобільних пристроїв навчаються для обробки і аналізу результатів досліджень.
- Методична підтримка. Тренінги, вебінари, конкурси та методичні посібники з предметів природничого циклу.
- Ефективність і мотивація. Цифрова лабораторія PASCO дає можливість учням пізнавати світ за допомогою емпіричних методів, залучає їх в активну взаємодію з об'єктом вивчення і значно підвищує рівень знань, глибину розуміння і сприйняття явищ навколишньої дійсності.

Комплект датчиків з фізики для учня. Базовий. Ціна 27 000 грн..

Комплект датчиків з фізики для вчителя, що дозволяє провести більш 100 дослідів і експериментів по шкільній програмі, коштує близько 115 000 грн.[2].

#### **1.1.5 Аналіз цифрової лабораторії «Архімед»**

В результаті спільної роботи Інституту нових технологій і компанії Fourier Systems (Ізраїль). Являє собою реєстратор, сполучні кабелі і набір датчиків. Реєстратор USBLink призначений для роботи з програмним забезпеченням MultiLab.



Рис. 7 – зображення реєстратора та підключених до нього датчиків від компанії «Архімед»

Мультимедійна функція програми дозволяє синхронізувати отримані дані з відео- та аудіоматеріалами та відображати їх у форматі графіки (пристрій або гістограма) + таблиця + фільм. Управління протоколами є простим та інтуїтивно зрозумілим. MultiLab повністю сумісний з такими програмними програмами, як WORD та EXCEL. Як частина програмного забезпечення MultiLab, що використовується в процесі викладання курсів фізики, особливий інтерес представляє аналізатор руху, який може перетворити будь-яке відеозапис руху в набір даних.

Останні версії реєстраторів TriLink (працюють також спільно з КПК Palm Tungsten E2) або NOVA5000 відповідають вимогам автономної мобільної лабораторії і є, по суті, самостійними комп'ютерами зі своїм джерелом живлення, пам'яттю, операційною системою і призначенням для користувача інтерфейсом, дозволяючи при цьому здійснювати при бажанні повну синхронізацію з настільним комп'ютером або підключати до нього в якості лише реєстраторів з метою отримати більш потужні можливості для аналізу і обробки даних.

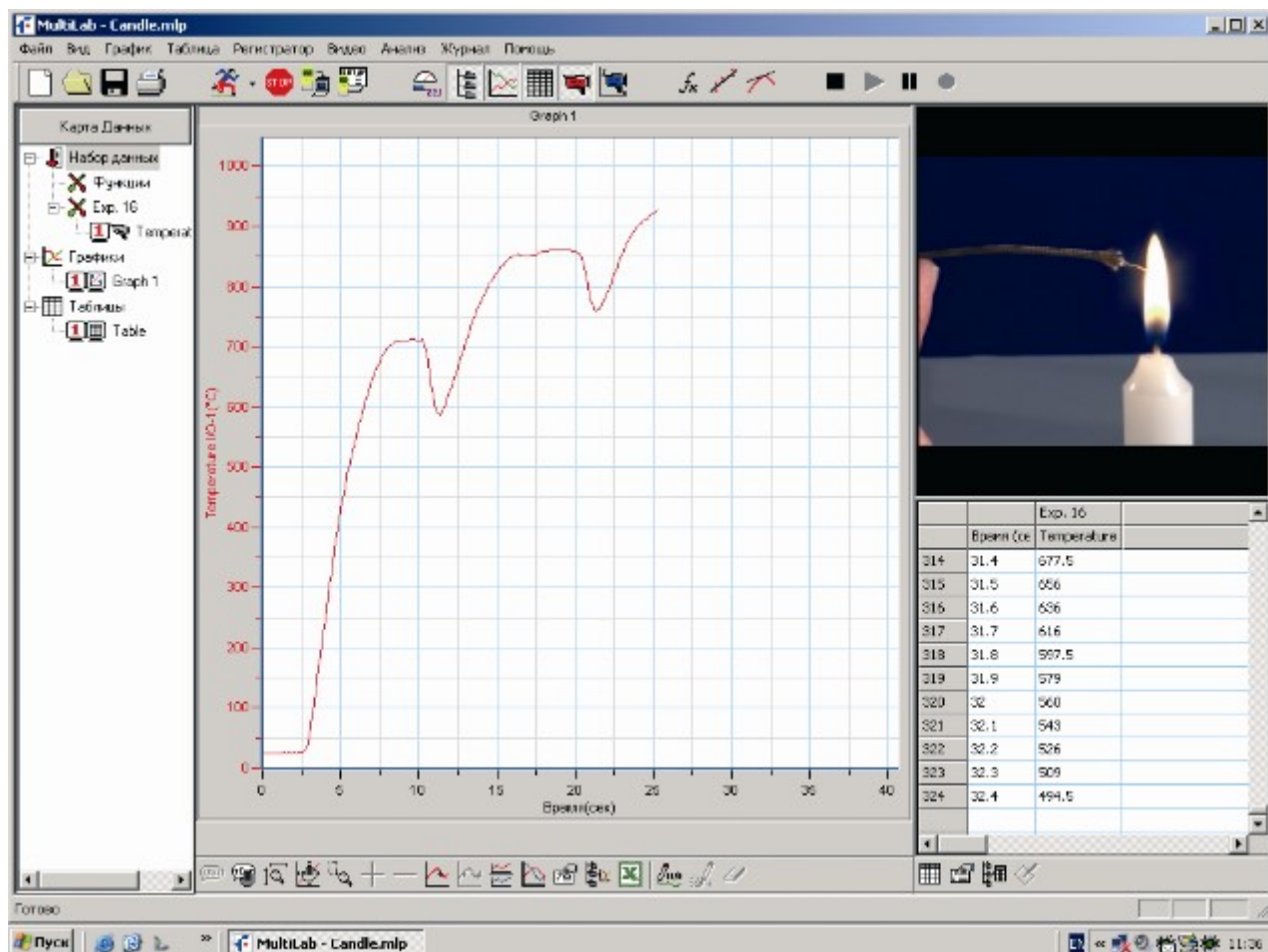


Рис. 8 – зображення робочого столу під час проведення експерименту в MultiLab

NOVA 5000 - це спеціальний портативний комп'ютер від Fourier Systems із вбудованим реєстратором даних - комп'ютером для наукових та наукових кабінетів. Nova5000 важить лише 1100 грамів, і студенти можуть упакувати його у портфель або спеціальний шкільний портфель для коротких поїздок, походів та повернення додому. Nova5000 включає вбудований реєстратор даних Fourier Systems, MultiLab для управління експериментами та обробкою даних та LanSchool для управління комп'ютером. Крім того, існує цілий набір корисних програм для навчального процесу фізики, наприклад, вбудований інженерний калькулятор, текстовий редактор, електронна таблиця, програвач мультимедійних презентацій, автовідповідач тощо. Windows-CE 5.0 - знайомий та зручний для викладачів та студентів, а також в комплекті з вбудованим програмним забезпеченням настільного Microsoft Office.



Також користувачі Nova5000 в залежності від версії комп'ютера, мають можливість попрацювати з програмою LanSchool - для управління комп'ютерним класом. Lanschool відкриває нові можливості організації лабораторних робіт.

Учитель може:

- бачити на екрані свого комп'ютера все учнівські екрани одночасно;
- демонструвати всім свій учительський екран або екран будь-якого учня;
- Віддалене управляти комп'ютером будь-якого учня;
- спостерігається за всіма діями учня, отримувати звіт про всіх його діях на комп'ютері;
- організувати конференцію, голосування (опитування), вести індивідуальну бесіду

Nova5000 має також вбудований Ethernet port - для під'єднання до шкільної локальної мережі та мережі Інтернет. Учительська Nova5000 найчастіше має роз'єм для підключення мультимедійного проектора. Великий сенсорний LCD монітор 7 "Nova5000 дозволяє працювати без миші і клавіатури. Також є можливість підключення зовнішніх пристроїв: карт пам'яті, WiFi і Bluetooth адаптерів, миші, клавіатури. При правильній експлуатації акумуляторів Nova5000 вистачає на весь навчальний день.

В останній версії цифровий лабораторії Архімед 4.0 - принципово новий реєстратор даних USBLink. За порівняно невеликі гроші користувач отримує пристрій, який здатний автоматично визначати датчики і проводити виміри з частотою до 10 000 вимірів в секунду. У USBLink - «нічого зайвого» - на вигляд це маленька коробочка-перехідник між датчиками і комп'ютером. Приєднавши USBLink до свого комп'ютера в класі або вдома - можна отримати повноцінну цифрову природничо лабораторію. USBLink - це просте багатофункціональний пристрій типу «plug-n-play» з 4 портами, до яких можна підключати до 8 датчиків одночасно і USB портом для підключення до комп'ютера[2].

Основні переваги реєстратора USBLink:

- Підключення «plug-n-play»
- Висока швидкість реєстрації даних - до 10 000 вимірів в секунду
- Можливість одночасної реєстрації даних від 8 датчиків
- Автоматичне визначення датчиків
- Живлення від будь-якого USB порту комп'ютера
- Сумісність з програмним забезпеченням MultiLab

У сучасному комплекті цифровий лабораторії Архімед 4.0:

- Реєстратор даних USBLink
- Набір датчиків з фізики (індивідуальний для конкретної школи чи регіону як за складом, так і за кількістю комплектів)
- Програмне забезпечення MultiLab для настільного комп'ютера
- Довідковий посібник і лабораторний практикум з описом навчальних експериментів

Приклад вартості ЦЛ «Архімед» - Фізична лабораторія «Архімед» комплект на 1-2 учня (розширений) з 19 датчиками 35 000 грн.[2].

### **1.1.6 Аналіз цифрової лабораторії L-мікро®**

Обладнання серії L-мікро®, що наразі випускається, являє собою єдину експериментальну базу, що об'єднує демонстраційне обладнання та набори для лабораторних робіт та практикуму. Виробництво Росія.

Його основою є персональний комп'ютер з вимірювальним блоком. Для проведення вимірювань служать датчики фізичних величин, які підключаються до вимірювального блоку. Цифрова лабораторія L-мікро® складається з вимірювального приладу і комплекту датчиків.

До кожного вимірювального приладу можуть підключатися одночасно два цифрових датчика.



Рис. 9 – зовнішній вигляд лабораторії від компанії L-мікро®

Комплект призначений для комплексного вирішення проблеми лабораторного практикуму, обов'язкового при профільному і поглибленому рівнях вивчення фізики. Набір розроблений з урахуванням наступних принципів:

а) Для зручності проведення та організації практикуму обладнання скомплектовано за принципом «клас-комплект»;

б) Відбір лабораторних досліджень виконано на основі аналізу зразкових програм і підручників, включених в каталоги і тому комплекти можна використовувати незалежно від підручника, за яким вивчається фізика;

в) Комплексне використання засобів вимірювання: аналогових і цифрових приладів, комп'ютерна вимірювальна система на основі датчиків цифровий лабораторії.

Система датчиків вибудована так, що вчитель має можливість змінювати відповідно до власної педагогічної технологією число лабораторних робіт з використанням комп'ютерних засобів вимірювання.

Лабораторія виконана у вигляді окремих модулів, з яких можуть збиратися різні експериментальні установки. Це обладнання досить просте, програма на комп'ютер встановлюється досить легко, у неї мінімум налаштувань. Підключення блоку до комп'ютера, а до блоку потрібного датчика не складе

труднощів. Все що потрібно для початку роботи це натиснути «пуск» і стежити за графіком вимірювань.

Для роботи буде потрібно нетбук, ноутбук або персональний комп'ютер.

Вартість цифрової лабораторії від L-мікро – 12 000 грн.[2].

### **1.1.7 Аналіз звичайних промислових нітратомірів**

Індикатор нітратів - прилад, що дозволяє визначити відсутність або наявність і кількість нітратів, що містяться в продуктах харчування .

Існує кілька способів визначення нітратів. Лабораторний метод - для визначення нітратів цим способом необхідно виконати безліч операцій і чекати результату кілька годин, внаслідок чого цей метод вважається найдовшим, але при цьому і найточнішим.

Для визначення вмісту нітратів за допомогою тест-смужок необхідно лише капнути краплю води або прикласти шматочок фрукта або овоча і за кілька секунд можна дізнатися результат, смужка змінює колір залежно від кількості нітратів, але так як для кожного тестування необхідна нова тест смужка, а вона, як правило коштує не мало, це метод вважається найбільш дорогим і витратним серед усіх методів.

Наступним методом визначення нітрату є метод провідності. Вимірювальний пристрій аналізує провідність між двома електродами, і результат з'являється на дисплеї за лічені секунди. Оскільки цей пристрій може виявляти нітрати кілька разів і займає лише кілька секунд, цей метод є найбільш актуальним і зручним методом сьогодні.

У ході аналізу існуючих розробок були виявлені наступні пристрої: індикатор нітратів фірми «СОЕКС» в якому використовуються дорогі іоноселективні електроди, іонометр AI-125 з нітрат-селективним електродом ЕЛІС-121NO<sub>3</sub> і аналоговий індикатор нітратів Vitatest VD-2007.

У таблиці 1 представлені порівняльні характеристики індикаторів нітратів.

Таблиця 1- Порівняльні характеристики індикаторів нітратів

Характеристика	Індикатор нітратів «СОЭКС»	Іонометр «AI-125»	Vitatest VD- 2007
Діапазон вимірювання вмісту нітратів, мг/кг	від 20 до 5 000	від 8 до 65500 мг/кг	від 0 до 8000 мг/кг
Час вимірювання	до 20	до 10	до 20
Похибка вимірювання, не більше	15%	0,5%	25%
Середня ціна	3000 грн.	12 960 грн.	2 50 0 грн.

Спроектований пристрій - індикатор нітратів для навчально-цифрової лабораторії призначений для оцінки кількісного вмісту нітратів в овочах і фруктах.

Індикатор нітратів "СОЭКС" був обраний як приклад доступного ринку для проектування індикатора нітратів. Хоча час вимірювання нітратів у продуктах із використанням нітратного індикатора "СОЭКС" довший, його точність вимірювання та діапазон вимірювання нижчі, ніж у нітратного індикатора AI-125. Вартість і розмір нітратного показника "СОЭКС" менші, ніж лабораторні зразки.



Рис. 10 – фото індикатора нітратів «СОЕКС».

Особливості нітрат-тестера «СОЕКС»:

1. Вбудована таблиця гранично допустимої концентрації нітратів дозволяє отримувати рекомендації по вживанню;
2. Яскравий кольоровий oled-дисплей;
3. Колірна індикація рівня нітратів в продукті;
4. Час вимірювання всього 5 секунд;
5. Вбудований акумулятор;

## 6. Автоматичне вимкнення.

Принцип роботи нітрат-тестера СОЕКС базується на вимірюванні електропровідності середовища плодів і овочів. Відомо, що на електропровідність середовища впливають всі солі які знаходяться в ній. Тобто метод визначає загальну кількість солі, а не вибірково визначає - лише концентрацію нітрату. Тому, виходячи з цього показника, неможливо зробити висновки щодо концентрації нітрат-іонів. У поточній версії інструкцій виробник тестера нітратів «СОЭКС» визнає, що надмірна провідність, отримана під час вимірювання тесту нітратів, може не бути спричинена нітрат-іонами.

Хоча окремі методи дослідження поки не стандартизовані, це не означає, що вони недостовірні. Ферментативний метод застосовується у форматі міждержавних стандартів ГОСТ з 1998 року, він має статус міжнародних стандартів. Настільки широке визнання цього методу базується на його специфічності. Головна причина недостовірності показань протестованих нітратомірів - неспецифічний принцип, що лежить в основі вимірювань. Прилади вимірюють електропровідність продукту, на яку мають прямий вплив не тільки нітрати, а й будь-які солі, що містяться в овочах і фруктах. Наприклад, сульфати, хлориди, нітрити, фосфати та інші. Виробник заявляє, що вони врахували це та ввели поправочний коефіцієнт. Але неможливо передбачити вміст солі у фруктах та овочах, оскільки вміст солі залежить від умов росту (грунт, технологія, добрива тощо), кліматичних умов (опадів) та післязбиральної обробки фруктів та овочів. Такі вказівки тестера нітратів можуть ввести споживачів в оману. Рекомендується виробникам перейменувати своє обладнання на «Солемір» або «Вимірювач провідності».

## 1.2 Класифікація нітрат-селективних електродів

Залежно від застосовуваного електродно-активного з'єднання і особливостей конструкції іон-селективні електроди можна розділити на електроди з твердою і рідинною мембраною.

Тверді мембрани виготовлені з монокристалічних або полікристалічних (порошкоподібного) речовин, малорозчинних у воді і володіючих іонною провідністю. У цих мембранах утворюється сіль іонів, що здатна переміщатися по дефектам кристалічної ґратки під дією електричного поля.

Проміжне положення між твердими і рідкими мембранами займають скляні мембрани. Іонообмінні процеси протікають в тонкому геле-подібному шарі скла, утвореному на зовнішній і внутрішній поверхнях скла після витримування (кондиціонування) у відповідному водному розчині.

Рідкі мембрани являють собою розчин електродно-активного компонента (АК) в органічному розчиннику, що не змішується з водою, утримуваному пористою перегородкою. На відміну від твердих мембран, де активні центри закріплені в просторі силами хімічного зв'язку, в рідких мембранах органофільні АК рухливі в мембранній фазі.

Близькими до рідких є пластифіковані мембрани, отримані в результаті введення АК в інертну, наприклад, полівінілхлоридну, матрицю. Її еластичність і механічна міцність спричиняє присутність пластифікаторів – ефірів фталевої, фосфорної, себацінової та інших кислот. Використання пластифікованої мембрани дозволяє повністю відмовитися від внутрішнього рідинного електрода порівняння. В цьому випадку платиновий, срібний або мідний дріт покривається плівкою полівінілхлориду (ПВХ), що містить АК-мембрани і пластифікатор. Рідку активну фазу можна зафіксувати і на графітовій поверхні. Отримані таким чином ІСЕ, в конструкції яких відсутня рідинна система електрода порівняння, називаються твердо-контактними. Важливу роль у формуванні потенціалу таких електродів відіграє матеріал



струмовідводу. Перевагою подібних датчиків є мініатюрність і, отже, можливість аналізу малих об'ємів рідин (близько 0,1 мл).[16]

## 1.2.1 Електромагнітні датчики

### 1.2.1.1 Площинний електромагнітний датчик

На сьогодні проведено багато досліджень датчиків на основі імпедансу. Вони ідеально підходять для вимірювання фізичних властивостей і придатні для безпосереднього вимірювання. Планарний масив електромагнітних датчиків (PESA) є одним із тих датчиків, які вимірюють фізичні властивості з точки зору імпедансу. Зразок має різні властивості, такі як провідність, діелектричні властивості та проникність, які можна оцінити для вимірювання нітратів у зразках води [80-87]. Підвищення чутливості датчика має важливе значення, і це може бути зроблено шляхом оптимізації конструкції та конфігурації датчика. PESA зручно використовувати як вимірювання на місці, яке є надзвичайно надійним, з швидкою реакцією та низькою вартістю.

Юнус та ін. [3] повідомив про площинний електромагнітний датчик для виявлення нітратів у водному середовищі. Ефективність датчика вимірювали через два розташування: послідовне та паралельне з'єднання. Дослідження показало, що послідовне підключення забезпечило кращу продуктивність з точки зору чутливості датчика для виявлення нітрат. Тому було рекомендовано використовувати послідовне підключення для електромагнітних датчиків. Чутливість датчиків також залежить від матеріалу електроду. У повідомленій роботі використовували золоті електроди через привабливість нітратів до золота. Також важливо використовувати високодіелектричну підкладку для збільшення глибина проникнення електричного поля для розробки високочутливого датчика. Три доступні конфігурації для проектування електродів: паралельний, зірковий і трикутний.

Нор та ін. [5] повідомив про матрицю датчиків з тонкою основою на друкованій платі

Плата (PCB), виготовлена із застосуванням звичайної техніки виготовлення друкованих плат. Спроектований датчик складався з декількох котушок або петель електродів, спіральної або квадратної форми. Відстань між котушками необхідна для поліпшення чутливості датчика. Ван [11] повідомив про конструкцію датчика, де опір датчика збільшується за рахунок збільшення відстані між двома електродами та зменшення їх площі.

### 1.2.1.2 Площинний міжпальцевий датчик

Принцип роботи площинного міжпальцевого датчика аналогічний принципу роботи конденсатора паралельної пластини, де електроди забезпечують одноразове вимірювання матеріалу під тестом (MUT) [9]. Лінії електричного поля, що генеруються від позитивного електрода і випинаються через MUT на своєму шляху до негативного електрода. Датчик поводить як конденсатор, а імпеданс залежить від фізичних властивостей МУТ. Отже, можна дізнатися фізичні властивості матеріалу за допомогою знаючи поведінку імпедансу штирьового датчика(рис. 10).

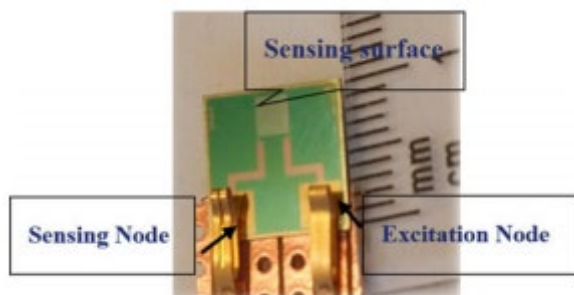


Рис. 10 – зображення площинного міжпальцевого датчика нітратів

Повідомляється про деякі роботи [90–96] щодо міжпальцевого датчика для вимірювання нітратів, щоб забезпечити недорогу систему зондування. Вимірювання проводили за допомогою електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS), де на позитивний електрод подається невеликий змінний сигнал, а вихідний сигнал приймається від негативного електрода.

Вимірювання імпедансу проводиться за допомогою вимірювача LCR. Довжина, ширина та крок зазору є важливими для підвищення чутливості. Розроблена система може виміряти нітрати у воді та переносити виміряні дані у хмару для моніторингу в реальному часі. Інша повідомлена робота Alahi [13] пояснив принцип використання конкретного матеріалу для виявлення нітратів. Матеріал був розроблений методом імпринтного полімеру і мав діапазон виявлення від 1 до 10 мг / л. Розроблений матеріал був використаний як покривний матеріал на міжпальцевому датчику для виявлення нітратів в озері, потоці, річці.

Електрод на основі графену (рис. 11) був використаний для визначення нітрату у воді, де межа виявлення становив 1-70 мг / л. Графен був надрукований на каптонській стрічці для покращення чутливості для вимірювання. Також була запропонована компенсація температури для поліпшення чутливості датчика. Датчик був надійним, недорогим, простим у використанні та корисним для вимірювання нітратів без будь-якої селективності. Ця ж група повідомляла про вміст нітратів.



Рис. 11 – зображення графенового сенсору

Таблиця 2 - Різні площинні міжпальцеві датчики з різними характеристиками

Тип сенсора	Реакція сенсору	Межа виявлення	Лінійний діапазон	Застосування
MEMS сенсор	$-115.5$ $43\Omega$ /0.1 ppm	0.01 мг/L	0.01–0.5 мг/L	Розумна система зондування для сільського господарства
Графеновий сенсор	$-667.9$ $7\Omega$ /ppm	1 мг/L	1–70 мг/L	Інтелектуальна система зондування IoT-enabled
MEMS сенсор з покриттям	$-12.81$ $1\Omega$ /ppm	1.06 мг/L	1–10 мг/L	Розумна система зондування для вимірювання якості води
Датчик на основі FR4	$-51.76$ $\Omega$ /ppm	1 мг/L	1–40 мг/L	Моніторинг якості води
Датчик на основі FR4 з покриттям	-	-	5–100 мг/L	Виявлення нітратів, фосфатів та нікелю

### 1.2.2 Оптичні датчики

В останні три десятиліття був розроблений оптичний датчик для визначення різних параметрів у воді. Він складається з трьох важливих частин: джерела, оптичного волокна та фотодетектора для виявлення оптичного сигналу. Оптичний датчик можна вибрати з двох категорій: внутрішні та зовнішні датчики. Власні датчики вимагають постійних, постійних джерел світла, щоб дозволити техніку фазової модуляції. Вимірювання відбувається всередині оптичного волокна, і для проектування датчика використовується лише одномодовий волокно. Волокно використовується як передавальний канал зовнішнього оптичного датчика. Він широко використовується в дистанційному зондуванні через низьку потребу в енергії та невеликі розміри. Він також використовується для виявлення нітратів і нітритів [14] у воді. Фіолетово-триацетилцелюозна мембрана Лаута була використана для виявлення концентрації нітратів за допомогою абсорбційної спектрофотометрії та діапазон виявлення - 10,12–1012 нг / мл. Mahieux [15] повідомив про модифікований волоконно-оптичний датчик з використанням флуоресцентної емісії для виявлення нітратів у воді. Він представляє батохромний зсув та гіпохромний ефект при різних концентраціях нітратів. Повідомлялося про зовнішній датчик [12] з використанням Lophine як чутливого шару на волокні. Діапазон виявлення становив від 1 до 70 мг / л, а час відгуку - 20 мс. Довжина хвилі виявлення становила 300–1100 нм. Повідомляється, що довжини хвиль від 350 нм до 2500 нм [103] визначають нітрат, і діапазон становив 0–2,50 мг / л. Як джерело світла використовували портативний спектрорадіометр ASD FieldSpec 3 Hi-Res та галогенну лампу. Нещодавно Moo et al. повідомив [14] про техніку виявлення нітратів і нітритів у воді. Спектроскопічне вимірювання здійснювалось за допомогою різних методів, які включали пропускання, поглинання та відбивання. Всі вимірювання були представлені за допомогою каналу 0 спектрометра Jaz. В якості джерела світла використовували галогенне вольфрамове світло. Довжина хвилі становила 302–356 нм з діапазоном виявлення від 0 до 50 мг / л. Отримані результати показали хорошу лінійну

залежність з мінімальним ефектом перешкод від інших іонів. Джонсон та ін. [10] повідомили про метод ультрафіолетової спектрофотометрії *in situ* для проведення довгострокових вимірювань нітратів в океанічній воді. Концентрація нітратів вимірюється поглинанням ультрафіолетового світла, яке виробляється дейтерієвим джерелом світла і проходить через волокно до зонда для відбиття. Ультрафіолетовий спектрометр управляється мікроконтролером, який також містив глобальну систему позиціонування та супутникову антену. Лінійний діапазон виявлення нітратів становить 0–10 ppm. Цей датчик використовувався в різних додатках [10-12] завдяки покращеній чутливості. У таблиці 3 представлені різні характеристики оптичних волоконних датчиків.

Таблиця 3 – Різні оптико-волоконні датчики та їх характеристики

Види сенсорів	Довжина хвилі вимірювання(нм)	Межа виявлення	Лінійний діапазон	Застосування
Ультрафіолетовий волоконний датчик	302	0.0017 мг/Л	0–50 мг/Л	Виявлення нітратів і нітритів у воді
Ультрафіолетова спектрометрія	240	0.4 μмоль/Л	0–45 μмоль/Л	Вимірювання води в океані
Датчик оптичного волокна на основі покриття	300-1100	-	1–70 мг/Л	Вимірювання нітратів у питній воді

Продовження таблиці 3

Зняття обшивки з оптичного волокна	350-2500	-	0–2.5 мг/Л	Вимірюв ання нітратів у воді
Опто- волоконний хімічний датчик	515	-	0-0.2 μмоль/Л	Виявленн я нітратів у воді

#### 1.2.1.1 Електроди на основі рідких катіонітів

Електродно-активними речовинами, що визначають катіонну функцію мембранних рідинних електродів, є органічні досить високомолекулярні кислоти і їх солі з, сульфо -, фосфорно -, і тіофосфорними групами. Досить докладно вивчені електроди на основі дінонілнафталінсульфокислоти, монодіоктоілфенілфосфорної, дидецілфосфорної, ді (2-етілгексил)фосфорної.

Системи з дінонілнафталінсульфокислотою чутливі до багатьох катіонів ( $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Cr}^{2+}$   $\text{La}^{3+}$   $\text{Th}^{4+}$ ), але залежність Нернста потенціалу від концентрації може бути отримана тільки для високзарядних катіонів (три і вище) [5(121)].

Слід зазначити низьку катіонну селективність електродів, мембрана яких містить органічні сульфо-кислоти. Набагато більшу селективність проявляють рідкі мембрани з катіонною обмінністю, отримані на основі солей фосфорних і тіофосфорних органічних кислот в органічних розчинниках. Коли який-небудь катіон зв'язаний з активними групами іоніту в мембрані не тільки електростатичними силами, але і координаційними, водневими або іншими, можна чекати високої селективності рідинного електрода по відношенню до даного іону. Наприклад, успішно застосовують для катіон селективних рідких



мембран дітіазони-речовини, які здатні давати хелати з металевими катіонами в розчинах в чотирьох хлористому вуглецю, в бензолі, хлороформі та інших розчинниках. Рідинні електроди на основі дитизонатів проявляють нернстівську залежність потенціалів і високу селективність по відношенню до іонів  $\text{Cu}^{2+} + \text{Pb}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Hg}^{2+} + \text{Ag} + [17]$

Деякі приклади іон-селективних електродів на основі катіонів:

Кальцій-селективний електрод - це найбільш широко досліджені  $\text{Ca}^{2+}$ -електроди на основі кальцієвих солей диефірів фосфорної кислоти. В якості розчинників використовують діоктил-фенілфосфонат. Цей електрод функціонує в концентраційному інтервалі  $10^{-1}$ - $10^{-5}$  М  $\text{Ca}^{2+}$ , при  $\text{pH}=6-11$ .  $\text{Ca}^{2+}$  - електрод діє в присутності ПАР, аніонів гумінової кислоти, саліцилату, фталату, фенолу, сечовини. Область застосування  $\text{Ca}^{2+}$ -електродів - визначення коефіцієнтів активності іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ; визначення жорсткості води; визначення розчинності  $\text{CaSO}_4$  і  $\text{CaCO}_3$ ; дослідження асоціації  $\text{CaSO}_4$  і  $\text{MgSO}_4$  в морській воді.

Для електрода, селективного по відношенню до суми катіонів кальцію і магнію, в якості рідинних іоно-обмінників застосовують фосфорорганічні кислоти, а в якості розчинника - дециловий спирт. Ці електроди здатні виявляти нернстівську залежність потенціалу від сумарної концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  в інтервалі  $10^{-1}$ - $10^{-4}$  М. Даний електрод використовують для визначення жорсткості води.

Рідкі іоніти з активними групами, що містять сірку, мають володіти високою селективністю відносно іонів важких металів, які утворюють важкорозчинні сульфідні.

### 1.2.1.2 Електроди на основі рідких аніонітів

Якщо використовується позитивно заряджена активна група, можна отримати селективний електрод з аніонною функцією. На відміну від електродів з катіонною селективністю, майже всі аніонні селективні електроди засновані на амінових солях і четвертинних амонієвих основах (вони є

типовими рідкими аніонами). Ці електроди можуть бути використані для наступних аніонів:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ . Здатність виробляти електроди залежить від ступеня вилучення органічної фази амінокислот. Електрод, який не може витягти дуже мало полярних амінокислот гліцину та аланіну. Існує кілька різновидів електродів з рідким аніоном.

Перхлорат-селективний електрод – це електрод який функціонує як оборотний по відношенню до  $\text{ClO}_4^-$  - іону в інтервалі концентрацій  $10^{-1}$ - $10^{-4}$  при  $\text{pH}=4$ -11. Концентрацію  $\text{ClO}_4^-$ -іонів не можна виявити в присутності наступних іонів:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ .

Фосфат-селективний електрод застосовують для визначення активності  $\text{HPO}_4^{2-}$  - в розведених розчинах в інтервалі  $\text{pH}=7,0$ -7,5.

Тетрафторборат-селективний електрод - це електроди, що містять фенантролінову хелатну групу. Їх можна використовувати для визначення  $\text{BF}_4^-$  - в розчинах. В області концентрацій  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  М потенціал електрода відповідає на зміну концентрації  $\text{BF}_4^-$ . Електроди з мембранами, що містять групи о-фенантролінів, використовуються для потенціометрів для вимірювання бору, перетвореного раніше в тетрафторборат. Нітрат-селективний електрод

Для того щоб іонізувати нітрат-іон як сильно гідрофобний аніон, мембрана повинна містити сильно гідрофобні катіони. У першому нітратному електроді в якості цього катіону використовується катіон комплексу метал-фенантролін V (мембранний розчинник нітро-тимол). Цей електрод може бути використаний для вимірювання нітрат-іонів з діапазоном  $\text{pH}$  4-7. В інших нітратних електродах іонообмінником є тетраалкіламмонійна сіль, така як амонійний органічний іон нітрат XIII. Найбільш переважним є електрод з регенерується поверхнею мембрани, в якому рідкий іонообмінник складається з нітрату Crystal Violet VII, розчиненого в нітробензолі. Нітратні електроди чутливі так само до нітрит-іону, вплив якого можна усунути за допомогою сульфамінової кислоти.

Нітратні електроди в основному використовуються для управління об'єктами навколишнього середовища. Наявність великої кількості хлориду може заважати визначенню вмісту нітратів у рослинах. Його можна видалити, пропустивши розчин для аналізу через іонообмінну смолу Dowex 50-X8. При аналізі рослинних об'єктів метод вимірювання іонів заснований на нітруванні 3,4-диметилфенолу після вилучення нітрату із зразка методом відновної дистиляції. При визначенні нітрат-іонів у ґрунті потенціометричний метод з використанням іонселективних електродів поступається спектрофотометричному методу. Нітратні електроди можуть бути використані для визначення оксидів азоту, які перетворюються в нітрати під час окислення (наприклад, під дією перекису водню).

### 1.2.2 Електроди з твердою мембраною

Мембраною цього типу електродів є монокристалічна або полікристалічна нерозчинна у воді сіль. У цих мембранах, як правило, одна з двох складових солей іонів може рухатися вздовж дефектів кристалічної решітки під дією електричного поля. Прикладом може служити плівка з галогенідної солі, яка має іонну провідність іонами срібла. У найпростішому випадку ці мембрани поведуться так само, як і другі відповідні електроди (хлорид срібла та коломель). Монокристалічний лист, такий як хлорид срібла, може бути плівкою електрода, протилежною іонів  $\text{Cl}^-$ , закріплених у кристалічній решітці. У той же час, завдяки постійній розчинності  $\text{PRAgCl}$ , цей електрод також виконує функцію катіону  $\text{Ag}^+$ . Кристалічні мембрани мають дуже високу селективність, на кілька порядків перевищує селективність рідких електродів (з іонообмінними матеріалами). Це пов'язано з тим, що селективність твердих мембранних електродів досягається завдяки механізму вакансій передачі заряду, при якому вакансії заповнюються лише певними рухомими іонами ( $v_a + ta(\text{Ag}^+)$ ). Електроди з твердими плівками включають: електроди з фториду лантану, сульфідні електроди срібла, галогенідні електроди, електроди на основі деяких упереджених сульфідів (халькогенідів) та електроди з двома зарядами.

*Фактори, що впливають на роботу твердих мембранних електродів.*

Для реалізації теоретичної функції в електроді з твердою мембраною всі тверді сполуки, що надходять у мембранну фазу, повинні підтримуватися в рівновазі з аналітичним розчином. Цього не станеться, якщо іони, присутні в розчині для аналізу, вступають у реакцію з різними компонентами мембрани. Найбільш типовою особливістю реакції плівки, що містить галогенід срібла, є утворення нерозчинної солі срібла. Для електрода, що має плівку із суміші сульфиду срібла та сульфиду міді, характер ефекту, пов'язаного з утворенням нової твердої фази, виявився більш складним. Якщо електрод знаходиться в розчині, його іони спричинять утворення нової твердої фази, і електрод може

підтримувати повернення до свого попереднього стану, тримаючи електрод у розчині з високим центром.

### *Лантанфторидний електрод*

Найдосконалішим та найселективнішим електродом для визначення іонів F є монокристалічний фторид-лантановий електрод. У цьому випадку функція електрода F- зберігається до тих пір, поки концентрація іонів F не становитиме  $\sim 10^{-5}$ - $10^{-7}$  М, що набагато нижче розчинності фториду лантану, розрахованої за літературними даними. Те саме стосується інших електродів на основі монокристалів та полікристалів. Потенціал електрода  $\text{LaF}_3$  відповідає рівнянню Нернста в діапазоні концентрацій  $10^{-10}$ - $10^{-6}$  М. У присутності багатьох інших аніонів селективність електрода  $\text{LaF}_3$  може характеризуватися його здатністю визначати його активність.  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  та інші аніони. Тільки катіони, комплексовані з фтором ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ) та аніонами  $\text{OH}^-$ , можуть суттєво впливати на визначення AF. Як і будь-який електрод, поверхня фтористого електрода лантану може змінюватися внаслідок реакції з речовиною в досліджуваному розчині. Наприклад в розчинах, що містить карбоксильні компоненти верхнього елемента і відривнює, після змішування потенціалу з рахуноутворенням, щоб утримувати карбоксильні компоненти, змішані та змішані за допомогою Потенціал у концентрованому розчині встановлюється менш ніж за 0,5 с, а концентрація низька до 3 хвилин. Стійкість потенціалу F-електрода є достатньою для тривалої роботи без регулярного калібрування (зміна потенціалу становить приблизно  $\pm 2$  мВ на тиждень). Електроди з фторидом лантану використовуються для визначення продуктів розчинності в різних рідких середовищах і твердих речовинах, для визначення іонів F та аналізу біологічних матеріалів, стічних вод, мінеральних добрив та ліків.

### *Сульфід-срібні електроди*

Сульфід-срібні електроди - цей вид електродів є універсальним, з одного боку  $\text{Ag}_2\text{S}$  є основою одного з перших гомогенних кристалічних електродів з високою вибірковістю по відношенню до йонів  $\text{Ag}^+$  і  $\text{S}^{2-}$ , а з іншого боку -

Ag<sub>2</sub>S виявився чудовою інертною матрицею для кристалічних галогенідів срібла і багатьох сульфідів дво-зарядних металів. Ag<sub>2</sub>S-електрод в розчинах AgNO<sub>3</sub> володіє повною Ag<sup>+</sup> - функцією в інтервалі концентрацій 10<sup>-2</sup>-10<sup>-7</sup> м Ag<sup>+</sup>. Нижня концентраційна межа обумовлена нестабільністю розчинів при концентрації нижче 10<sup>-7</sup> М Ag<sup>+</sup>. Однак, можна визначити дуже низькі концентрації вільних іонів Ag<sup>+</sup> в присутності комплексо-утворювачів, які створюють буферність розчину щодо вимірюваного іона. S<sub>2</sub>-функція експериментально виконується в інтервалі від 10<sup>-2</sup> до 10<sup>-7</sup> М в сильно-лужних сульфідних розчинах. На потенціал розглянутого електрода впливають Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> і CN-іони. Вплив іонів CN<sup>-</sup> - обумовлено реакцією:



У звичайній конструкції іонно-селективного електрода з твердою мембраною внутрішня поверхня мембрани контактує зі стандартним розчином електроліту, і допоміжний електрод занурений у нього. Це призводить до зворотного переходу від іонної провідності електроліту до електронної провідності металевого провідника. Однак зручніше встановлювати внутрішній контакт за допомогою твердих речовин (графіту, металу) - такий тип електрода називають твердою фазою.

#### *Галоген-срібні і деякі інші електроди на основі срібла*

Галоген-срібні і срібло вмістні інші деякі електроди -судячи концентрація галоген-іонів використовується в електроді на основі срібла називається гомогенні електроди твердої плівки або монокристалами. В даних електродах використовується суміш твердого електроліту AgX (X-Cl, Br, I) та Ag<sub>2</sub>S. При виробництві електродів AgX-Ag<sub>2</sub>S, AgX у вигляді тонкого порошку диспергується в Ag<sub>2</sub>S. Останній діє як хімічно інертна матриця завдяки своїй розчинності (нижчій ніж галогенід срібла). Ag<sub>2</sub>S відноситься до напівпровідника нестехіометричного складу, де електричні характеристики залежать від умов отримання зразка та його чистоти. Ці особливості Ag<sub>2</sub>S позначаються на електропровідності мембран. Провідність в AgX -мембранах здійснюється іонами Ag<sup>+</sup> по дірочному механізму Френкеля. Мембранна фаза

має постійний склад, а дифузійний потенціал всередині мембрани дорівнює нулю. Галогенний потенціал срібного електрода відповідає рівнянню Нернста. Існує 3 типи електродів AgX:

**перший** – основну частину становить суміш AgX і Ag<sub>2</sub>S, такий склад усуває недоліки AgBr - та AgCl-електродів і дозволяє отримати AgI-електрод, тому що мембрани з чистого йодиду срібла не стійкі і легко розтріскуються (це викликано тим, що твердий йодид срібла в залежності від температури і тиску може знаходитися в різних модифікаціях);

**другий** - основу мембрани становить суміш монокристалів Cl і AgBr. Для AgI-електродів застосовують суміш полікристалічних AgI і Ag<sub>2</sub>S;

**третій** - основу мембрани складають опади галогенідів срібла, впроваджені в силіконовий каучук.

Якість мембран залежить від характеру і кількості відкладень, що вводяться в плівку, і способу формування поверхні плівки. Електрод AgCl можна використовувати для визначення іонів Cl в діапазоні концентрацій  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  М. Для електродів AgI енергетична залежність Нернста може досягати  $10^{-6}$  М I<sup>-</sup>. У досліджуваному розчині є сульфіді, тіосульфати та ціанати або відновники, тому для вимірювання потенціалу дуже складно використовувати галогенові срібні електроди. Окрім галогенних срібних електродів, використовуються також іонно-селективні CN і SCN електроди. Електрод AgCl використовується для визначення кліонів у молоці, мінеральному фосфаті та фармацевтичному виробництві, для аналізу гідроксиду калію та збалансування суміші. *Електроди на основі сульфідів деяких двозарядних металів*

Електроди на основі сульфідів (халькогенідів) деяких двозарядних іонів металів-мембрани для цього виду електродів отримують з сумішшю сульфиду срібла і сульфиду (халькогеніду) відповідного металу. Найбільше значення для практики мають: мідний, свинцевий і кадмієвий електроди.

Мідь-селективний електрод – це електрод з твердою мембраною зворотній до іонів Cu<sup>2+</sup>, вперше отриманий Россом. Електрод створений на

основі сульфідів міді і срібла. Іони  $\text{Cl}^-$  (і  $\text{Br}^-$ ) впливають на потенціал електрода через реакцію, яка може протікати на поверхні мембрани:



Оборотний до іонів  $\text{Cu}^{2+}$  електрод може бути виготовлений також з нижчого оксиду міді  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Тверді  $\text{Cu}^{2+}$  - електроди застосовуються для вивчення систем, що містять окислювачі і відновники. Крім кристалічного, на основі  $\text{Ag}_2\text{S}$ - $\text{CuS}$  отримані два інших електроди: один з мембраною з  $\text{CuS}$ , впровадженого в мідний порошок, а інший з мембраною  $\text{Cu}_2\text{S}$  - впровадженого в силіконовий каучук. Мідь-селективний електрод працює в інтервалі концентрацій - від насичених до  $10^{-8}$  М. Інтервал рН в якому можуть функціонувати електроди лежить в області 2-8 і залежить від концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  іонів.

Свинцевий селективний електрод - це полікристалічна плівка свинцевого електрода, отримана стисненням суміші  $\text{PbS}$  та  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Діапазон концентрацій є характеристикою електрода  $-100-10^{-7}$  М. Високий вміст іонів  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  призведе до руйнування функції електрода  $\text{Pb}^{2+}$ . Халькогенідні електроди рідко використовуються для безпосереднього вимірювання, але використовуються для свинцю при потенціометричному титруванні. Іонами, що впливають на потенціал однорідних та гетерогенних сульфідних (халькогенідних) електродів свинцю, є  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ . Електрод  $\text{Pb}^{2+}$  використовується для визначення іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ . На додаток до потенціометричного титрування сульфату, електрод  $\text{Pb}^{2+}$  також може використовуватися для визначення іонів  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ . Електроди  $\text{Pb}^{2+}$  використовуються для визначення вмісту свинцю в морській воді, газі та крові.

Кадмій-селективний електрод - це електрод із твердою мембраною, селективним до іонів  $\text{Cd}^{2+}$ , який можна отримати пресуванням суміші  $\text{CdS}$  та  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Діапазон вимірювання іонів  $\text{Cd}^{2+}$  становить  $-100-10^{-5}$  М  $\text{Cd}^{2+}$ . Діапазон рН g-електрода обмежений, і в цьому діапазоні він може суворо обертати іони  $\text{Cd}^{2+}$ . У лужному розчині обмеження функції електродів



пов'язане з утворенням гідроксиду кадмію. Електрод  $\text{Cd}^{2+}$  використовується для потенціометричного титрування та визначення сульфідів в паперовій рідині.

### *Скляний електрод*

Скляний електрод - найпоширеніший електрод. Використовуйте цей тип електрода для визначення рН розчину. Скляний електрод може визначити концентрацію іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$ . Основою теорії скляних електродів є те, що скло є іонообмінником, який може взаємодіяти з розчином для іонного обміну. Скло вважається твердим електролітом. Скло, що складається з оксидів натрію, кальцію та кремнію, має значну питому спорідненість до іонів  $\text{H}^+$ . В результаті при контакті з водним розчином у поверхневому шарі скла утворюється шар, в якому іони  $\text{Na}^+$  майже повністю замінюються іонами  $\text{H}^+$ . Отже, мембранний електрод, виготовлений з цього скла, має функцію  $\text{H}^+$ . Введення оксидів барію, цезію та лантану до скла скла та заміна натрію літієм значно розширюють діапазон функцій  $\text{H}^+$  скляного електрода. Введення оксидів алюмінію та бору суттєво знижує  $\text{H}^+$  - функцію скляного електрода. Таким чином можна створити іонно-селективні скляні електроди для іонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ . Тривалість роботи скляного електрода залежить від багатьох факторів - складу скла, товщини рН-чутливого поверхневого шару мембрани, температури та складу розчину, в якому використовується електрод. Руйнування скла водним розчином є результатом поглинання склянкою води та глибокого проникнення її в товщу. Скло горла також піддається корозійному впливу лужного розчину, що утворюється під час вилучення компонентів лужного скла. Кремнієво-киснева мережа оголена по обидва боки мембрани. Згодом з'являються тріщини, що призводить до руйнування функції електрода. Щоб електрод не розтріскувався, його потрібно зберігати у воді, оскільки у воді відбувається вимивання основного компонента скляного іонного зусилля, а його іони замінюються воднем, внаслідок чого шар скла осідає на поверхні скла.

### 1.2.3 Газові електроди

Газовий електрод включає іонно-селективний електрод та електрод порівняння, які контактують з невеликою кількістю допоміжного розчину, а допоміжний розчин відокремлюється від досліджуваного розчину газовим зондом. Існує два типи газових електродів. Перший іонний селективний і порівняльний електрод занурюють у невелику кількість розчину певної композиції та відокремлюють від досліджуваного розчину гідрофобною газопроникною мембраною. Для цього типу електродів використовуються два типи мембран - гомогенні мембрани та гетерогенні мікропористі мембрани. Гомогенна мембрана - це полімерна мембрана, в якій дифузуючий газ розчинений, тоді як гетерогенна мембрана - це газ, дифундований фактом. В якості мембрани використовують силіконовий каучук, політетрафторетилен та поліпропілен. У порівнянні з однорідними мембранами мікропористі мембрани мають найкращі дифузійні характеристики.

Другий тип дихаючої мембрани замінений газовим шаром. У цей електрод поверхнево-активна речовина вводиться в електроліт, щоб утримувати електроліт на поверхні індикаторного електрода і утворювати стандартну товщину плівки, або весь розчин поглинається шаром гелю. В електроді з гідрофобною мембраною не потрібно оновлювати шар електроліту на мембрані індикаторного електрода після кожного вимірювання. Електрод можна використовувати в умовах потоку; зчитування електрода практично не захищає від механічних перешкод (таких як удар); полімерна плівка захищає електрод від повітря. В електроді з повітряним зазором товщину шару електроліту можна змінювати, змінюючи тиск кінчика електрода на полімерну мембрану. Шар електроліту на індикаторному електроді дуже тонкий, що значно зменшує час відгуку електрода. Дифузія газу в повітряному шарі набагато швидша, ніж дифузія в полімерній плівці. Оскільки між електродом і зразком немає прямого контакту, термін служби електрода значно збільшується. Одним з найпоширеніших електродів є чутливий до аміаку. Електродна система включає катіонно-селективний електрод і гідрофобну

мембрану, яка проникна для аміаку, але не для іонів, таких як  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Мембрана відокремлює досліджуваний лужний розчин від внутрішнього розчину 0,1 м  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і занурює в нього скляний рН-електрод та електрод порівняльного хлориду срібла. Дифузія аміаку через мембрану призведе до зміни рН розчину між мембраною та скляним електродом, і цю зміну рН можна зафіксувати. Електроди для вимірювання кисню та вуглекислого газу в основному використовуються в медицині.

### *Ензимні електроди*

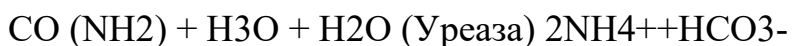
Ферментні електроди подібні до газочутливих мембранних електродних систем. Істотна відмінність полягає в тому, що фермент закріплюється на індикаторній поверхні електрода. Успіх застосування ферментних електродів залежить від іммобілізації ферменту в шарі гелю. Існує кілька способів іммобілізації ферментів: ферменти можуть бути іммобілізовані на гідрофільних мембранах, або зшиті молекули ферментів самі утворюють мембрани; ферменти можуть бути хімічно зв'язані з поверхнею мембрани; вони також можуть бути кополімеризовані з іншими ферментами або білками; Утворення мікрокапсул у рідкій вуглеводневій мембрані. [19] У процесі іммобілізації ферменту необхідно переконатись, що не існує процесу, що призводить до денатурації ферменту, тому перед використанням будь-якої системи необхідно виміряти активність іммобілізованого ферменту. Вибір індикаторного пристрою в ферментному електроді залежить від речовини, що утворюється в результаті ферментативної реакції (у будь-якому випадку використовується лише один твердий або рідкий іонселективний агент).

Найпоширенішим ферментним електродом є електрод, що використовується для вимірювання глюкози та оцінки концентрації сечовини. Існують також електроди для визначення концентрації сечової кислоти та амінокислот.

Ферментний електрод для вимірювання глюкози-Існує кілька методів вимірювання глюкози, серед яких найбільш часто використовуються спектрофотометричні та електрохімічні методи вимірювання концентрації

глюкози в біологічних рідинах. Більшість електрохімічних методів засновані на вимірюванні швидкості реакції ферментованої ферментом системи. Один із методів заснований на тому, що зміна концентрації глюкози супроводжується зменшенням концентрації кисню, вимірюваної кисневим електродом. Інший прямий електрохімічний метод - вольтамперометрія - використовується для оцінки вмісту D-глюкози. Один електрод - це каталітична система, в якій фермент (глюкозооксидаза) іммобілізований у поліакриламідній гелевій матриці на платиновій сітці, а інший електрод - платина. Коли постійний струм проходить через цей елемент, глюкоза окислюється (при рН = постійна) і вимірюється потенціал системи.

Ферментний електрод для оцінки концентрації сечовини - Ферментний електрод для визначення сечовини в розчині або біологічній рідині може бути побудований на основі селективних електромагнітних хвиль  $\text{NH}_4^+$ . Шар акриламідного гелю з уреазою, іммобілізованою на поверхні скляної мембрани, використовується для проектування ферментного електрода. Коли такий електрод поміщали в розчин, що містить сечовину, субстрат дифундував в гелевий шар іммобілізованого ензиму і піддавався гідролізу відповідно до рівняння:



Утворений  $\text{NH}_4^+$  реєструвався  $\text{NH}_4^+$  - селективним скляним електродом. Уреазний електрод (включаючи уреазу) має хорошу стійкість, але на його роботу впливатимуть іони  $\text{Na}^+$  та  $\text{K}^+$ . Заміна зовнішньої мембрани целофану допоможе зменшити дію цих іонів, але дифузія субстрату спричинить проблеми. Для усунення шкідливого впливу іонів натрію та калію до досліджуваного розчину додавали невелику кількість смоли (1-2 г на 50 мл розчину), і після перемішування вимірювали потенціал електрода. Інші спроби усунути надмірний вплив іонів на функцію ферментних електродів включають використання газових електродів (чутливі до  $\text{NH}_3$  електроди з повітряними зазорами) як основи газових електродів. Роджерс і Пул використовували електродний газ, чутливий до  $\text{NH}_3$ , для визначення аміаку, що утворюється

при гідролізі сечовини у присутності уреаз. Використовуйте подібні електроди для вимірювання кількості сечовини у стічних водах, водних розчинах та сироватці за допомогою автоматизованих методів у процесі.

### 1.3 Основні характеристики іон-селективних електродів

До основних параметрів іон-селективних електродів відноситься:

- 1) Інтервал лінійності електродної функції
- 2) Інтервал лінійності
- 3) Межа виявлення
- 4) Коефіцієнт селективності
- 5) Час відгуку
- 6) Область рН-функціонування

Електродна функція - це залежність потенціалу електрода від активності потенціал-визначаючого іона або рН.

Електродна функція описується модифікацією Рівняння Нернста:

$$E = E_0 + (RT/ZF) \cdot \ln a$$

$E_0$  - постійна, що включає кілька незмінних величин, в тому числі величину, характерну для даного електрода;

$R$  - газова постійна;

$T$  - температура;

$F$  - число Фарадея;

$Z$  - заряд потенціал-визначаючого іона.

Якщо підставити значення постійних величин і перейти від натурального логарифма до десяткового, то отримаємо лінійне рівняння електродної функції:

$$E = E_0 \pm S \lg a$$

$E$  - вимірювана величина;

$S$  - коефіцієнт нахилу електродної функції, крутизна електродної функції.  
S).

Це тангенс кута нахилу цієї прямої:

$$\operatorname{tg} L = S$$

Точка перетину електродних функцій (при різних  $T$ ) називається ізо-потенціальною

ТОЧКОЮ.

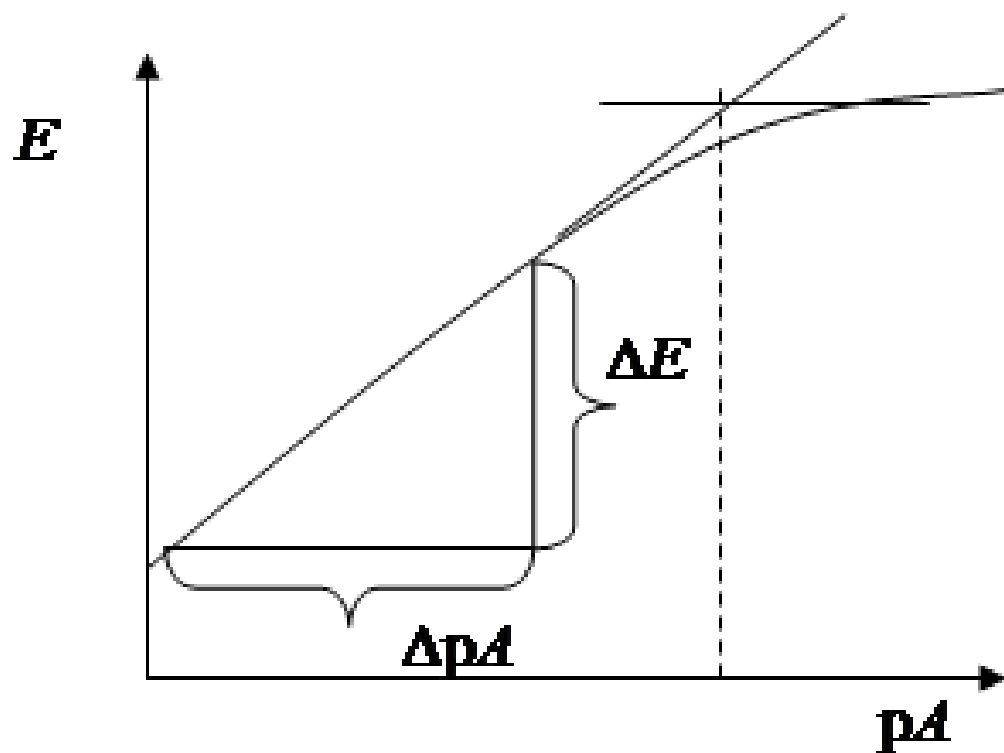


Рис. 12 – графік що ілюструє спосіб знаходження межі виявлення

Також крутизна електродної функції залежить від температур

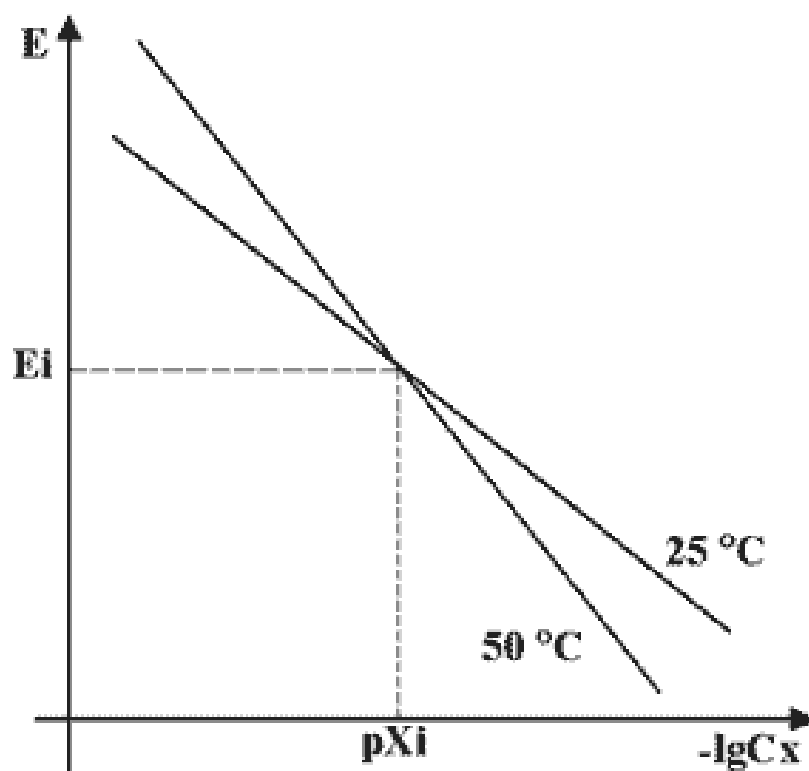


Рис. 13 – графік залежності температури від нахилу електродної функції

### Інтервал лінійності

Основними характеристиками іон-селективного електрода є: інтервал виконання електродної функції, селективність і час відгуку.

Інтервал виконання електродної функції щодо визначуваного іона  $A^+$  характеризується протяжністю лінійної ділянки залежності потенціалу електрода від логарифма концентрації (активності) іона  $A$ .

Якщо залежність має кутовий коефіцієнт при  $25^\circ\text{C}$ , близьке до  $\frac{59.16 \text{ мВ}}{z_A \cdot \text{ра}(A)}$ , то електрод виконує нернстовську функцію в даному інтервалі. Для кращих електродів порушення нернстовської функції спостерігається тільки при  $C_A < 10^{-7}$  моль/л. Точка згину на графіку  $E = f(\text{ра}(A))$  характеризує межу виявлення  $A^+$  з допомогою даного електрода.

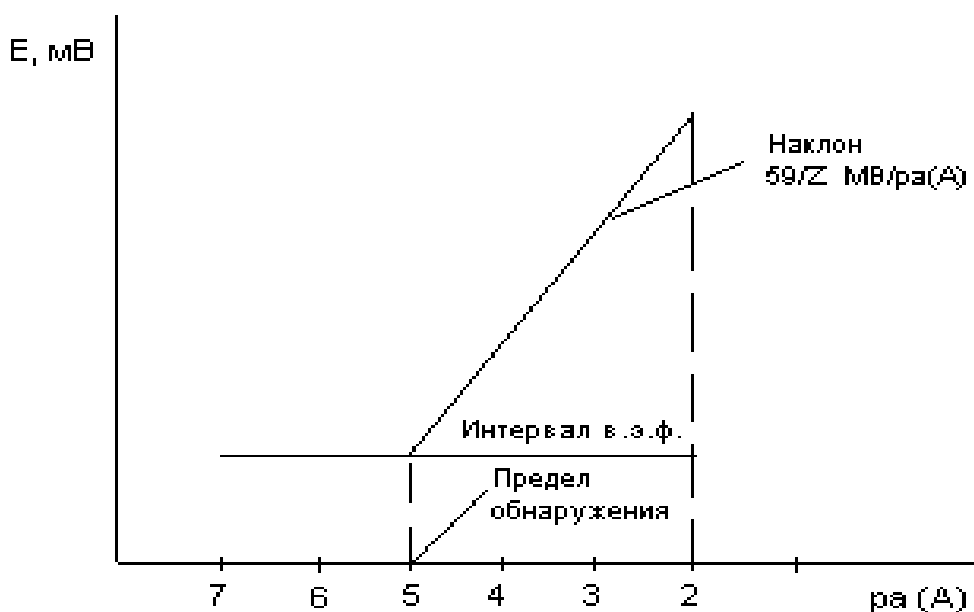


Рис. 14 – графік що ілюструє межу виявлення

### Межа виявлення

Межа визначення потенціал визначаючого іона ( $C_{min,p}$ ) — це мінімальна концентрація іона, яка визначається із заданою достовірністю за допомогою



даного ІСЕ. Для визначення  $C_{min, p}$  найчастіше екстраполують лінійні ділянки залежності  $E - pA$ . Отримана точка перетину відповідає на осі абсцис величині-  $\lg C_{min, p}$

Межа виявлення більшості іон-селективних електродів варіюється від  $10^{-6}$  до 1 моль/літр

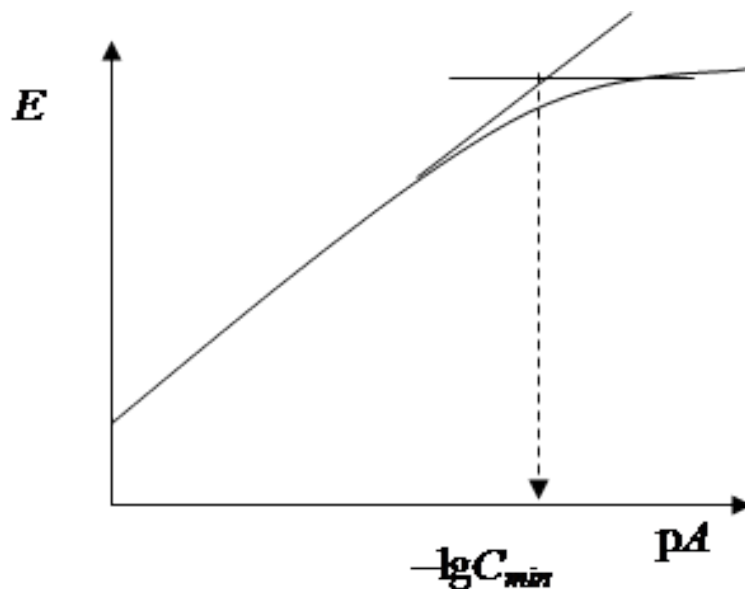


Рис. 15 – графік що ілюструє селективність сенсора

Селективність потенціометричного сенсора характеризується коефіцієнтом селективності.

Коефіцієнт селективності визначається відносною ефективністю взаємодії основного і стороннього іонів з компонентами мембрани (чим менше концентрація «вільного» іона, тим вище ефективність взаємодії) і ліпофільністю цих іонів, що характеризується параметрами  $k_i$  та  $k_j$ . Дане рівняння, є досить корисним, оскільки воно сильно спрощує знаходження функціональної залежності коефіцієнта селективності електрода від параметрів міжфазової і рівноваги у внутрішніх мембранах в порівнянні зі звичайним підходом, що розглядає іонообмінну рівновагу на межі розділу мембрана—розчин (за аналогією з виведенням рівняння Нікольського). Більш

того, величина  $k_{ij}^{pot}$ , точно відображає фізичний сенс величини  $K_{ij}^{pot}$  експериментально визначається відповідно до рекомендацій IUPAC.

Особливо слід підкреслити, що необхідною умовою коректного визначення коефіцієнтів селективності є наявність нернстовського відгуку іон-селективного електрода в розчинах не тільки основного, але і стороннього іонів (про це прямо говориться в рекомендаціях IUPAC, хоча на практиці ця умова далеко не завжди реалізується). Виконання цієї умови передбачає, що при  $a_i = 0$ , а  $j \neq 0$  електрод стає оборотним до іону  $j$ . Це можливо в тому випадку, коли всі обмінні центри у зовнішньому шарі мембрани зайняті даними іоном.

### Час відгуку

Час відгуку – це час досягнення стаціонарного потенціалу. Зазвичай для відносно концентрованих розчинів ( $10^{-4}$ - $10^{-2}$  М) час відгуку не перевищує 10-15 с, але для розбавлених розчинів ( $10^{-5}$  М) може досягати декількох хвилин. Час відгуку залежить від типу електрода.

Якщо ІСЕ перенести з розчину з активністю визначуваного іона  $a_1$  в розчин з активністю того ж іона  $a_2$ , то потенціал ІСЕ змінюється від початкового значення  $E_1$  до значення  $E_2$ , відповідного активності  $a_2$ , не миттєво, а поступово, як це показано на рис. 1 фактичний час відгуку ІСЕ  $\tau_{90}$  визначається Комісією з номенклатури аналітичної хімії IUPAC як час, протягом якого  $E_{ice}$  (ІСЕ) змінюється від величини  $E_1$  до величини  $E_1 + 0,9(E_2 - E_1)$ , тобто досягає 90% величини загальної зміни (від  $E_1$  до  $E_2$ ).

Найпростіший спосіб визначення часу відгуку макро-електродів полягає у вимірі часу, що протікає з моменту перенесення ІСЕ з розчину, в якому він зберігається, в досліджуваний розчин. Цей спосіб може використовуватися тільки в тих випадках, коли час відгуку становить не менше кількох десятків секунд. Для менших часів відгуку застосуємо метод безперервного потоку або

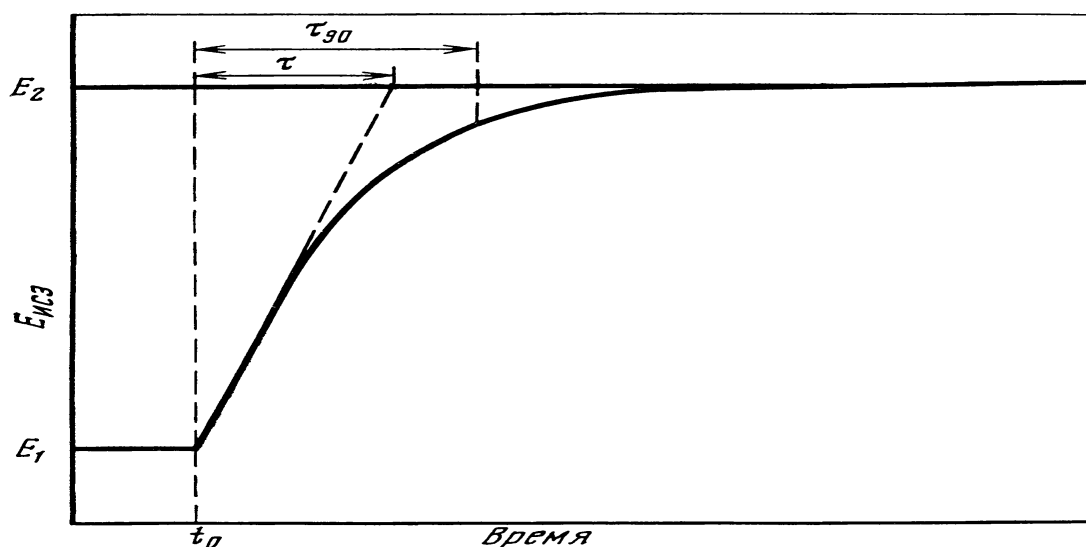


Рис. 16 – час відгуку  $\tau_{90}$  і час релаксації  $\tau$  іон-селективного електрода

На час відгуку впливають такі фактори:

- 1) постійна часу вимірювального пристрою;
- 2) дифузія визначуваного іона через нерухомий шар;
- 3) швидкість реакції перенесення заряду через кордон розділу мембрани-розчин, що приводить до заряджання подвійного електричного шару на цьому кордоні;
- 4) швидкість обмінної реакції між визначеним іоном в мембрані і заважаючим іоном в досліджуваному розчині;
- 5) швидкість встановлення дифузійного внутрішньомембранного потенціалу;
- 6) дифузія визначається іона в мембрану;
- 7) розчинення електродноактивного компонента мембрани в досліджуваному розчині

Вплив першого з перерахованих факторів, який має особливо велике значення при використанні мікроелектродів, може бути усунуто відповідною модифікацією вимірювального пристрою (головним чином шляхом використання коаксіальних мікроелектродів;

Фактори 4 і 5 не мають значення, якщо при даній концентрації в розчині заважаючі іони не впливають на потенціал ІСЕ.

Швидкість перенесення іона з аналізованого розчину в мембрану (фактор б) істотно впливає на час відгуку мембранних ІСЕ на основі нейтральних переносників (в разі, якщо в мембранному розчині відсутній Гідрофобний аніон).

### **Область рН-функціонування**

Основним фактором, що визначає рН функціональну область іонселективного електрода, є тип використовуваної мембрани, який сильно варіює. Тому для мідних селективних електродів з твердими мембранними електродами діапазон рН становить 2-8 і залежить від концентрації іонів  $\text{Cu}^{2+}$ .

Діапазон рН кальцієвого селективного електрода як рідкого електрода на основі катіону становить 6-11 і залежить від коефіцієнта активності іонів  $\text{Ca}^{2+}$ .

Як приклад для електродів на основі рідких аніонітів можна уявити: перхлорат-селективний електрод - електрод функціонує як оборотний по відношенню до  $\text{ClO}_4^-$  - іону в інтервалі концентрацій  $10^{-1}$ - $10^{-4}$  при рН=4-11, Фосфат-селективний електрод - застосовують для визначення активності  $\text{HPO}_4^{2-}$  - в розбавлених розчинах в інтервалі рН=7,0-7,5.

### **Підсумок по огляду технічних рішень**

Нітратно-селективний електрод складається з електронного корпусу з рідким розчином, заповненим зсередини, а електронний корпус контактує з органофільною гелевою мембраною, що містить нітратно-селективний фільтр. При контакті мембрани з розчином, що містить вільні нітрат-іони, на ній утворюється електродний потенціал. Використовуйте підсилювач ІСЕ та інтерфейс Science Workshop для вимірювання електродного потенціалу щодо постійного потенціалу електрода. Рівень нітрат-іонів залежно від виміряного потенціалу описується рівнянням Нернста:

$$E = E_0 + S \log x,$$

Де :

$E$  = виміряний електродний потенціал,

$E_0$  = потенціал електрода порівняння (константа),

$S$  = крутизна електродної функції (55 мВ на декаду),

$x$  = рівень нітрат-іонів в розчині.

Активність  $X$  являє собою ефективну концентрацію іонів в розчині. Загальна концентрація нітрат-іонів  $C_t$  являє собою суму концентрацій вільних нітрат-іонів  $C_f$  і комплексних або пов'язаних перхлорат-іонів  $C_b$ . Електрод реагує тільки на вільні іони, концентрація яких дорівнює:

$$C_f = C_t = C_b$$

Так як нітрат-іони утворюють дуже мало стійких комплексних сполук, концентрацію вільних іонів можна прирівняти до загальної іонної концентрації. Активність співвідноситься з концентрацією вільних іонів  $C_f$  через коефіцієнт активності  $\gamma$  наступним чином:

$$X = \gamma C_f$$

Коефіцієнти активності змінюються в залежності від загальної іонної сили  $I$ , яка визначається як:

$$I = 1/2 \sum C_X Z_X^2,$$

де :

$C_X$  = концентрація іона  $X$ ,

$Z_X$  = заряд іона,

$\Sigma$  = сума за всіма типами присутніх в розчині іонів.

Якщо іонна сила має постійне, високе значення по відношенню до концентрації селективного іона, коефіцієнт активності  $\gamma$  є константою, і активність  $X$  прямо пропорційна концентрації. Щоб встановити постійне і високе значення фонові іонної сили, в проби і еталонні розчини додається регулятор іонної сили (ISA). Рекомендований розчин ISA для нітрат-іонів –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Інші розчини можна використовувати в якості регуляторів іонної

сили, якщо присутні іони не заважають реакції електрода на нітрат-іони. Особливо важко проводити вимірювання в сильно кислих ( $\text{pH} = 0-2$ ) і сильно основних ( $\text{pH} = 12-14$ ) розчинах. Висока рухливість іонів водню і гідроксиду в пробах не дозволяє нейтралізувати ефект дифузного потенціалу ні при яких значеннях концентрації розчину сольового містка. Необхідно або проводити калібрування електродів в діапазоні  $\text{pH}$ , аналогічному діапазону проб, або використовувати метод відомих добавок для вимірювання концентрації іонів.

Вказівки до вимірювання:

- Для точного вимірювання всі проби і еталонні розчини повинні бути однієї температури. Різниця температури в  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  призведе до помилки приблизно в 2%.
- Через те що чутлива мембрана має властивість до водопоглинання, вона може здаватися каламутною. Це не впливає на продуктивність.
- Для точного вимірювання необхідно постійне, але не різке перемішування. Магнітні мішалки можуть виробляти значну кількість тепла, яке здатне змінити температуру розчину. Щоб нейтралізувати цей ефект, помістіть шматок ізоляційного матеріалу, наприклад лист стирофома, між мішалкою і мензуркою.
- Між вимірами завжди обполіскуйте електрод дистильованою водою і промокайте насухо. Використовуйте чисті серветки, щоб запобігти забрудненню.
- Для проб з високим значенням іонної сили підготуйте еталонні розчини зі складом, аналогічним складу проби.
- Завжди перевіряйте, щоб після занурення в еталонний розчин або пробу на мембрані не утворювалися бульбашки повітря.
- Причиною повільного відгуку електрода можуть бути іони, що створюють перешкоди при роботі електрода. Щоб відновити належну продуктивність, опустіть електрод у дистильовану воду на 5 хвилин, щоб очистити мембрану, потім опустіть його в розбавлений еталонний розчин на 5 хвилин.

### Вимоги до проб:

- Всі рішення повинні бути водними і не повинні містити органічних речовин, які можуть розчиняти мембрану або екстрагувати рідкий іонний фільтр.\* Температура еталонних розчинів і проб повинна бути однаковою і нижче 40 °С. різниця температур в 1 °С призведе до помилки в 2%.

- Іони, що створюють перешкоди, повинні бути відсутніми. Якщо вони присутні, використовуйте процедури з розділу «Іони, що створюють перешкоди», щоб усунути їх.

- рН-діапазон для нітрат-селективного електрода становить 2,5–11. Якщо рН-рівень проб не потрапляє в цей діапазон, нейтралізуйте їх за допомогою кислоти або лугу до рН-значення, що потрапляє в діапазон.

#### **1.4 Висновки до розділу**

Опто-волоконні сенсори, на сьогоднішній час, мають найкращі показники серед доступних та достатньо розвинутих датиків. Ці сенсори привертають увагу науковців у зв'язку з широким спектром своїх потенційних можливостей. Вже за відомими дослідженнями виявлено, що оптоволоконні сенсори нітратів, при більшості умов(змiна температури), веде себе краще ніж доступні сенсори нітратів, та проявляє високу чутливість. Отже, оптоволоконний сенсор нітратів, як головний компонент для майбутнього датчика, стає цікавим об'єктом дослідження в багатьох сферах діяльності. Тому він стає головним об'єктом дослідження в даній роботі.



## 2. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Визначення нітрату азоту ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) у системах циркуляції аквакультури має велике значення для оцінки стану здоров'я середовища проживання водних тварин.

На жаль, часто використовувані спектрофотометричні методи часто дають нестабільні результати, особливо коли температура навколишнього середовища сильно змінюється в польових вимірах. Тут ми розробили новий портативний датчик вимірювання поглинання на основі реакції хромогенної перебудови тимол- $\text{NO}_3\text{-N}$ . Що стосується апаратного забезпечення, датчик приймає двоканальну / подвійну структуру колориметра довжини хвилі, яка має модульований передавач джерела світла та синхронний приймач детектора. Схема вимірює співвідношення світла, поглиненого зразком та еталонними контейнерами на двох світлодіодах з піковими довжинами хвиль при 420 нм та 450 нм. Використання модульованого джерела та синхронного детектора, а не постійного джерела постійного струму, усуває помилки вимірювання через зовнішнє освітлення та низькочастотні шуми та забезпечує більш високу точність. Що стосується програмного забезпечення, ми розробляємо новий алгоритм кількісного аналізу поглинання, вивчення поведінки, що поглинає колоїди. Застосування вбудованого в алгоритм буферного оператора змушує датчик отримувати функцію корекції навколишнього середовища. Результати показали, що чутливість, повторюваність, точність та стабільність навколишнього середовища вищі, ніж у звичайної спектрофотометрії.

У цій роботі ми розробляємо високоефективний оптоелектронний сенсорний пристрій, заснований на хромогенному принципі похідних нітратів.

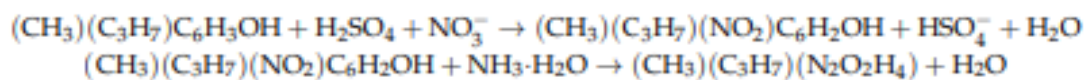
Датчик складається з групи оптичних елементів, набір друкованих плат сигналізації та набір системних панелей управління. Запропонована нами модель оптимізує аналіз зразків з більш високою чутливістю, нижчою межею виявлення методу та функцією корекції середовища. Більше того, додавання

маскуючих речовин виключає вплив потенційного хлориду та нітритного азоту на вимірювання.

Ми починаємо з обговорення принципу виявлення та методу моделювання, потім описуємо деталі конструкції датчика та конструкцію апаратної схеми, а потім повідомляємо про реагенти та аналітичні процедури. Нарешті, оптико-електронний датчик оцінюється з точки зору чутливості, повторюваності, точності та екологічної надійності.

## 2.1 Принципи датчиків і метод моделювання

При певних концентраціях середовища сірчаної кислоти тимол (2-ізопропіл-5-метилфенол) реагує з нітратом, утворюючи нітрофенольні сполуки. Коли досліджуваний розчин доводиться до лугу, відбуватиметься молекулярна перебудова з утворенням жовтих сполук. Інтенсивність забарвлення сполуки прямо пропорційна кількості нітратів. Основні реакції такі:



Для суспензійної рідини або колоїдного розчину поглинання ( $A$ ) відносно довжини падаючої хвилі ( $\lambda$ ) та параметрів властивостей частинки ( $\phi$ ,  $\epsilon$ ). На малюнку 1 крива а показує ескіз спектра поглинання. За їх математичним виразом слідує [29]:

$$A = \phi \epsilon^{-2} \lambda^{-\epsilon} \quad (1)$$



Коефіцієнтами розрахунку є  $k_1$  і  $k_2$ . Багато експериментів показали, що фактор  $M$  є показниковою функцією з кількістю лігандів, тобто з визначеною концентрацією компонентів ( $x$  мг / л), коли  $k_s = 1$ .

$$m = \alpha x^\beta \text{ or } \log m = \beta \log x + \log \alpha \quad (3)$$

Як  $\alpha$ , так і  $\beta$  - коефіцієнти регресії, розраховані на основі стандартної серії визначеної складової. Після вибору довжин хвиль  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$  їх значення стали постійними.

Для того, щоб зробити аналіз найвищою чутливістю, довжину хвилі  $\lambda_1$  слід вибрати на максимальній довжині хвилі поглинання, і вона визначається як основна довжина хвилі ( $\lambda_p$ ):  $\lambda_p = \lambda_{\max}$ . Довжину хвилі  $\lambda_2$  можна вибрати довільно, але різний  $\lambda_2$  відповідає змінним значенням  $\alpha$  і  $\beta$ , і загалом  $\lambda_2 > \lambda_1$ , що становить  $M > 0$ . Беручи до уваги контраст поглинання між двома довжинами хвиль, доцільно вибирати положення довжини хвилі на половину від максимального поглинання ( $0,5 A_{\max}$ ), що називається вторинною довжиною хвилі ( $\lambda_s$ ). Далі отримують наступне співвідношення:

$$\frac{A_p + 1}{A_s + 1} = \left( \frac{\lambda_p}{\lambda_s} \right)^{-m} \quad (4)$$

де  $A_p$  та  $A_s$  - значення первинного та вторинного поглинання, що відповідають довжинам хвиль  $\lambda_p$  та  $\lambda_s$ , відповідно. З рівняння (4) ми можемо отримати значення  $M$  для обчислення значення  $X$  із рівняння (3). І  $A_p$ , і  $A_s$  будуть змінюватися синхронно, коли змінюється робоче середовище (наприклад, температура навколишнього середовища), але розраховане значення буферної функції  $(A_p + 1) / (A_s + 1)$  мало змінюється. Отже, формула (4) має правильну функцію для умов роботи, так що як  $\alpha$ , так і  $\beta$  залишаються майже постійними в моделі  $M(X)$ .

## 2.2 Експериментальна частина

Загальна конструкція структури системи виявлення наведена на рисунку 18. Перетворювач складається з групи оптичних елементів, набору схемних

плат, що регулюють сигнал, і набору системних панелей управління. Друкована плата кондиціонування сигналу включає два однакових канали обробки сигналу (опорний канал і канал вибірки). Обидва канали приймають переданий світловий сигнал і послідовно проводять фотоелектричне перетворення, посилення, фільтрацію, переформування та аналого-цифрове перетворення. Системна плата управління відповідає за керування мікросхемою аналого-цифрового перетворювача, спрацьовування джерела світла та синхронного випрямляча та регулювання програмованого коефіцієнта посилення. Крім того, він також моделює зібрані цифрові сигнали та завантажує обчислення результатів на головний комп'ютер через інтерфейс USB.

Збуджене джерело світла на певній довжині хвилі опромінюється на поверхню роздільника променя у вигляді модуляції, і роздільник пучка подає половину падаючого світла в еталонний контейнер, а другу половину - в контейнер для зразків. Прожектори падають у прилади фотоелектричного виявлення через еталонні та зразкові контейнери. Амплітуда фотоіндукованого струму залежить від поглинання характеристик середовища в контейнерах. Три операції, включаючи перетворення струму в напругу, формування сигналу та аналого-цифрове перетворення, виконуються для гарантування точності моделювання даних мікропроцесором.

Використання другого еталонного каналу для калібрування світлового потоку джерела світла в режимі реального часу дозволяє ефективно усунути систематичні помилки, спричинені коливаннями температури навколишнього середовища, і забезпечує більш високу точність виявлення. Наприклад, в інших сферах досліджень і розробок датчиків з використанням MEMS та оптичного типу та плазмонічних датчиків повідомлялося про подібні методи, такі як диференціальне вимірювання для поліпшення роботи датчиків [30]. Крім того, подібна обробка сигналу (реалізована в режимах постпроцесінгу або в електронних схемах) часто може суттєво покращити відношення сигнал / шум [31,32].

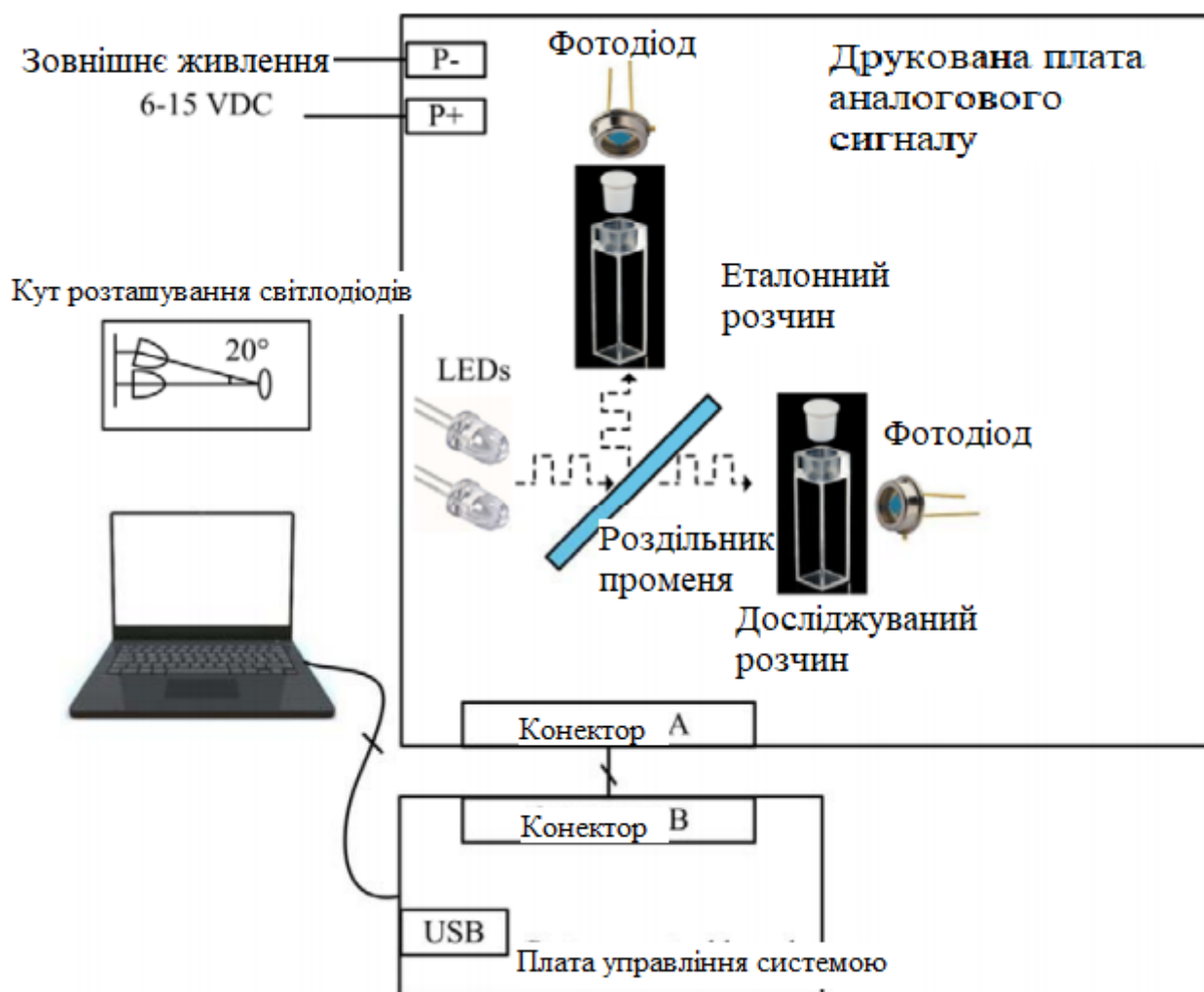


Рис. 18 – функціональна блок-схема тест-системи

Для експерименту була обрана певна концентрація стандартного розчину  $\text{NO}_3\text{-N}$ , а спектр поглинання кольорового розчину показаний на рисунку 19. У діапазоні довжин хвиль 420–460 нм крива  $\text{Log}(1 + A) - \text{Log}(\lambda)$  представляє хороший лінійний зв'язок (результат  $d(\log(1 + A)) / d(\log(\lambda))$  є константою). Отже, коли концентрація  $\text{NO}_3\text{-N}$  є постійним значенням, навіть якщо вибрані будь-які дві довжини хвилі від 420 нм до 460 нм,  $M$  значення, розраховане за рівнянням (4), також є константою.

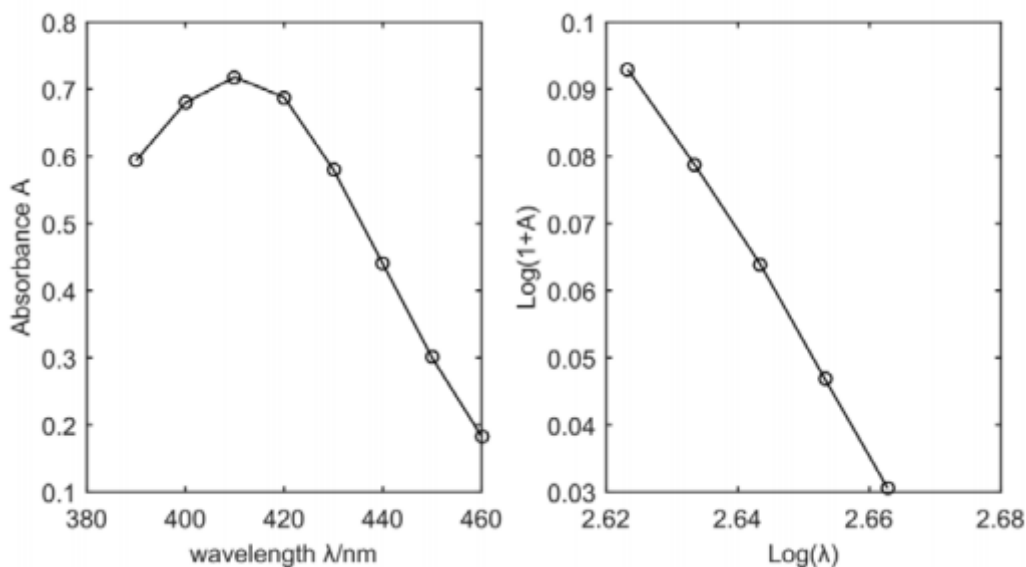


Рис. 19 – спектри поглинання кольорового розчину та крива  $\text{Log}(1 + A) - \text{Log}(\lambda)$

Для поліпшення гнучкості оптичної та механічної конструкції системи та врахування вимоги щодо довжини хвилі поглинання світла до кольорового розчину система використовує L420R-01 (420 нм), L450R-01 (450 нм) InGaN надзвичайно яскраву світлодіодну лампу виробляється компанією Epitex (Японія) як основне джерело світла та вторинне джерело світла приладу. Згідно з довідником з виробу, максимальний прямий струм може досягати 100 мА, спектральна напівширина - 19 нм, інтенсивність випромінювання - 220 мВт / ср, напівкут огляду  $\pm 8$  градусів, а продуктивність в основному відповідає вимогам портативного інструменти.

Два світлодіоди розташовані вертикально і однаково опромінюються на дзеркальній поверхні роздільника променя. З метою зменшення дрейфу температури та продовження терміну служби світлодіодів були обрані вбудований операційний підсилювач AD8618 та польовий транзистор Q5 (режим поліпшення N-каналу, 2N7002) для формування схеми постійного струму з негативним зворотним зв'язком по замкнутому контуру регулятор, щоб підтримувати постійний потік струму світлодіода (див. рис. 20). Струм драйвера безпосередньо залежить від співвідношення між виходом опорного

мікросхеми (ADR4525, опори з низьким рівнем шуму, що мають  $\pm 0,02\%$  максимальної початкової похибки) та опором дискретизації,  $R_s$ . Для поліпшення інтенсивності випромінювання джерела світла та економії енергоспоживання приладу використовується режим імпульсної модуляції для керування джерелом світла. Цей режим роботи може забезпечити збільшення інтенсивності світла за один період без збільшення середнього струму; таким чином, посилюється ефект поглинання рідкої фази та покращується чутливість пристрою. Коли вхід Q1 (2N7002) є високим, Q1 вмикається. У цей момент ворота Q2 (MOSFET-підсилення P-каналу, Si2301DS) перебувають на низькому рівні, Q2 вмикається і LED1 відкривається. Світлодіод1 можна закрити, потягнувши вниз за вхід Q1.

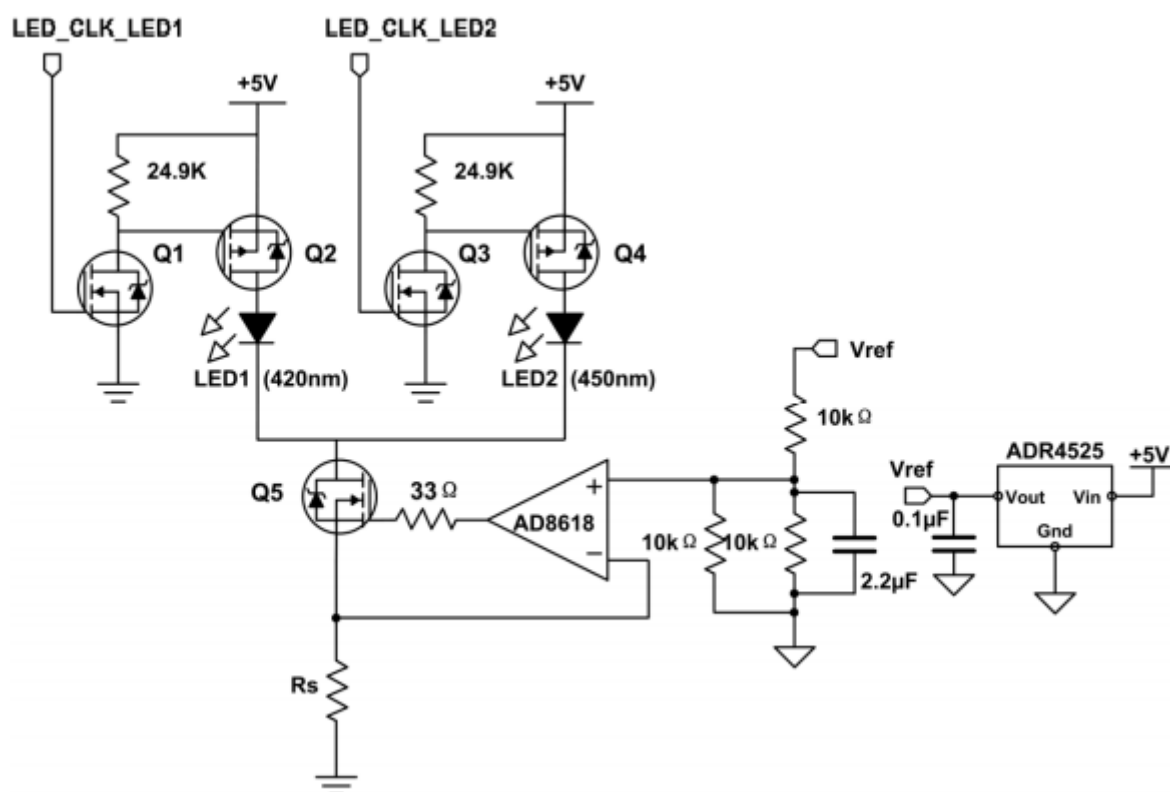


Рис. 20 – схема управління приводом джерела постійного струму. LED\_CLK\_LED1, сигнал керування LED1; LED\_CLK\_LED2, сигнал керування LED2; Vref, стандартна опорна напруга

Розподіл нітратів у природних водах показує, що коефіцієнт поглинання падаючого світла в кольоровому розчині є дуже низьким, тому чутливість



фотоелектричного датчика дуже висока. Точність системи визначається мінімальним обмеженням фотоелектричного датчика, який може захоплювати світловий сигнал передачі. Отже, модуль фотоелектричного перетворення є важливою частиною системи.

Ця система використовує два фотодіоди S1336-44BK (Hamamatsu) як оптичні датчики. Цей фотодіод має високу чутливість, хороші лінійні характеристики та швидку швидкість реакції. При отриманні світлового сигналу він буде виробляти струм, який змінюється з інтенсивністю світлового сигналу.

Рисунок 21 містить типову схему перетворення введення / виводу, яка з'єднує два перетворювальні резистори та дві входні компенсаційні ємності між виходом операційного підсилювача та зворотним входним терміналом, тоді як прямий вхід зміщений на рівні 2,5 В. Вихід операційного підсилювача першого ступеня дорівнює добутку струму перетворення фотодіода та опору перетворення плюс напруга зміщення. Для адаптації реакції поглинання до різних концентрацій хромогенної рідини система динамічно регулює коефіцієнт посилення опору передачі ( $R1$  або  $R2$ ) за допомогою набору однополюсних перемикачів з двома кидками (ADG633). Високоточний AD8615 обраний основним операційним підсилювачем через низьку напругу зміщення (65 мкВ), низький рівень шуму (8 нВ /  $\sqrt{\text{Гц}}$ ) та низький вхідний струм зміщення (1 пА).

Перетворений сигнал напруги містить небажану вихідну напругу зсуву та низькочастотний навколишній світловий шум, який потрібно відфільтрувати через просту буферну муфту змінного струму, а частоту відсікання фільтра встановити на 10 Гц. Вхід операційного підсилювача другого ступеня все ще зміщений на рівні 2,5 В.

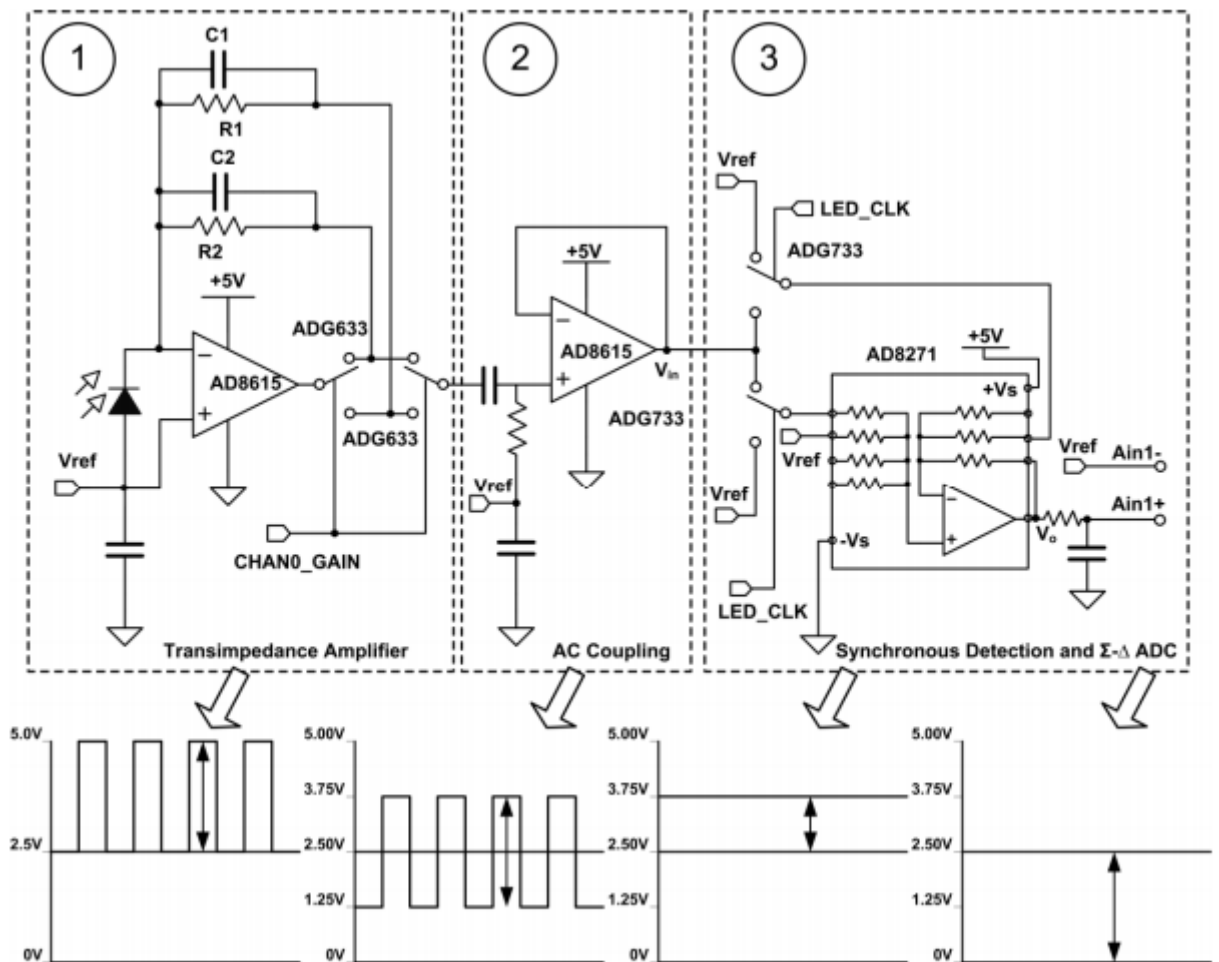


Рис. 21 – схема кондиціонування сигналу та форми сигналів у часовій області на кожному кроці. CHAN0\_GAIN, сигнал управління коефіцієнтом посилення каналу 0; LED\_CLK, світлодіодний імпульсний контрольний сигнал;  $V_{in}$ , вхідний сигнал ADG733;  $V_o$ , вихідний сигнал AD8271;  $A_{in1-}$ ,  $A_{in1+}$ , режим диференціального введення

Наступним етапом схеми є синхронний випрямляч, який пропускає лише сигнали, синхронізовані зі світлодіодним годинником. Це схоже на вузькосмуговий фільтр, і що важливо виконує роль перетворювача змінного струму в постійний струм під контролем групи аналогових комутаторів (ADG733). Конфігурація функції ADG733 наведена в таблиці 4. Результат обробки синхронного випрямляча нарешті передається на кінець диференціального входу мікросхеми аналого-цифрового перетворення

(AD7798, програмований коефіцієнт посилення коефіцієнта підсилення (PGA) = 2).

Таблиця 4 – Конфігурація функції ADG733

LED_CLK_LE D1/2 рівень	LED_CLK рівень	Вхідна напруга	Передавал ьна функція
Високий	Високий	2.50 – 3.75 V	$V_o = V_{in}$
Низький	Низький	1.25 – 2.50 V	$V_o = 2$ $V_{ref} - V_{in}$

Ми отримали дані з відключеними всіма світлодіодами, при цьому синхронний випрямляч все ще працював на тактовій частоті світлодіодів. Однак перетворювач не буде виявляти світло передачі на тій же частоті. Таким чином, ми можемо проаналізувати рівень шумового забруднення вбудованого операційного підсилювача та аналого-цифрового перетворювача в інтерфейсну схему. На рисунку 22 показано, що вимірювані напруги шуму коливаються від -76 мкВ до -915 мкВ, що точно відповідає очікуваному розподілу похибки напруги зміщення вхідного сигналу AD8271. Експерименти показують, що інтерфейсний контур не вносить значних шумів у всю систему.

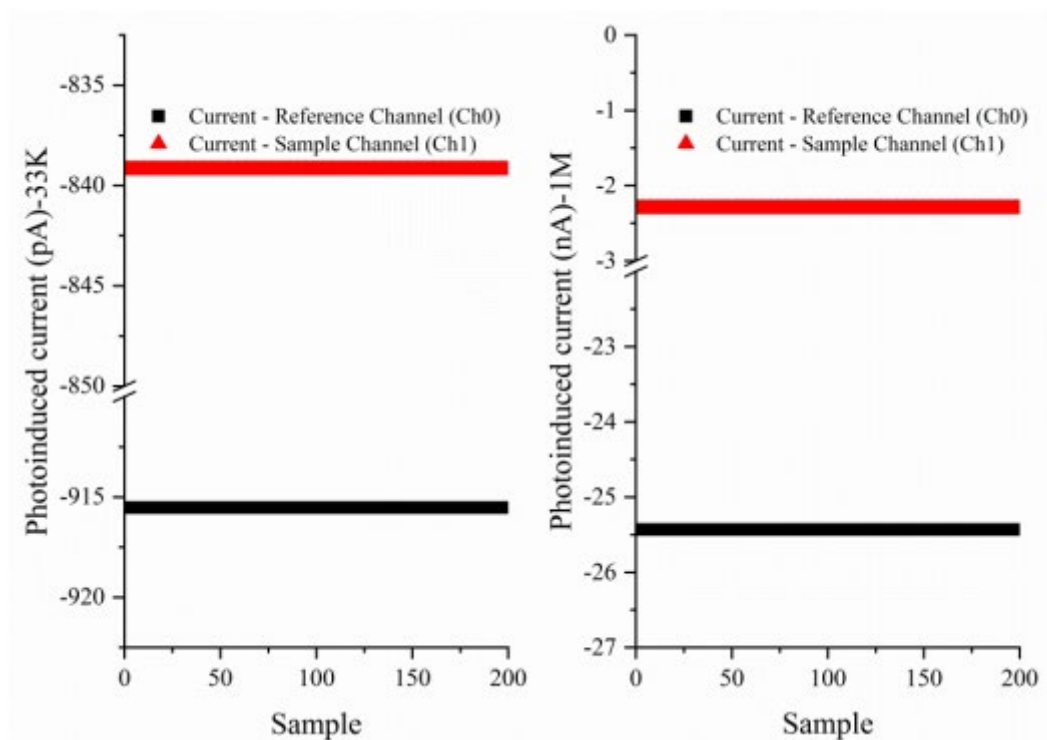


Рис. 22 – фронтальний шум схем під двома типами налаштувань посилення

Коли для вимірювання великої кількості зразків використовували традиційні колориметри, на початку вимірювання зазвичай проводили лише один порожній тест, щоб оцінити світловий потік джерела збудження. Процес обчислення поглинання всіх зразків проводили по цій порожній пробі. Якщо температура навколишнього середовища коливалась, світловий потік джерела світла також мінявся б, і системні виміри відхилялися. Для вирішення цієї проблеми ми встановили еталонний шлях світла для калібрування світлового потоку падаючого світла в режимі реального часу. Ми додали певну кількість дистильованої води до двох контейнерів і створили співвідношення між еталонним фотострумом ( $I_C$ ) та зразком фотоструму ( $I_s$ ) як коефіцієнт корекції ( $K$ ). На рисунку 23 показано показники коефіцієнта корекції з 205 зразків. Ми визначили константи  $K_1$  ( $K_1 = 1.005$ ) та  $K_2$  ( $K_2 = 1.007$ ) як поправочні коефіцієнти LED1 та LED2 відповідно. Далі отримують скориговану абсорбцію додатково отримується:

$$A_p = \log \frac{V_{R420}}{K_1 V_{S420}} \quad (5)$$

$$A_s = \log \frac{V_{R450}}{K_2 V_{S450}} \quad (6)$$

де VR420 та VR450 - вихідні напруги опорного каналу на довжині хвилі 420 нм та 450 нм, а VS420 та VS450 - вихідні напруги вихідного каналу на вищевказаних довжинах хвиль, відповідно.

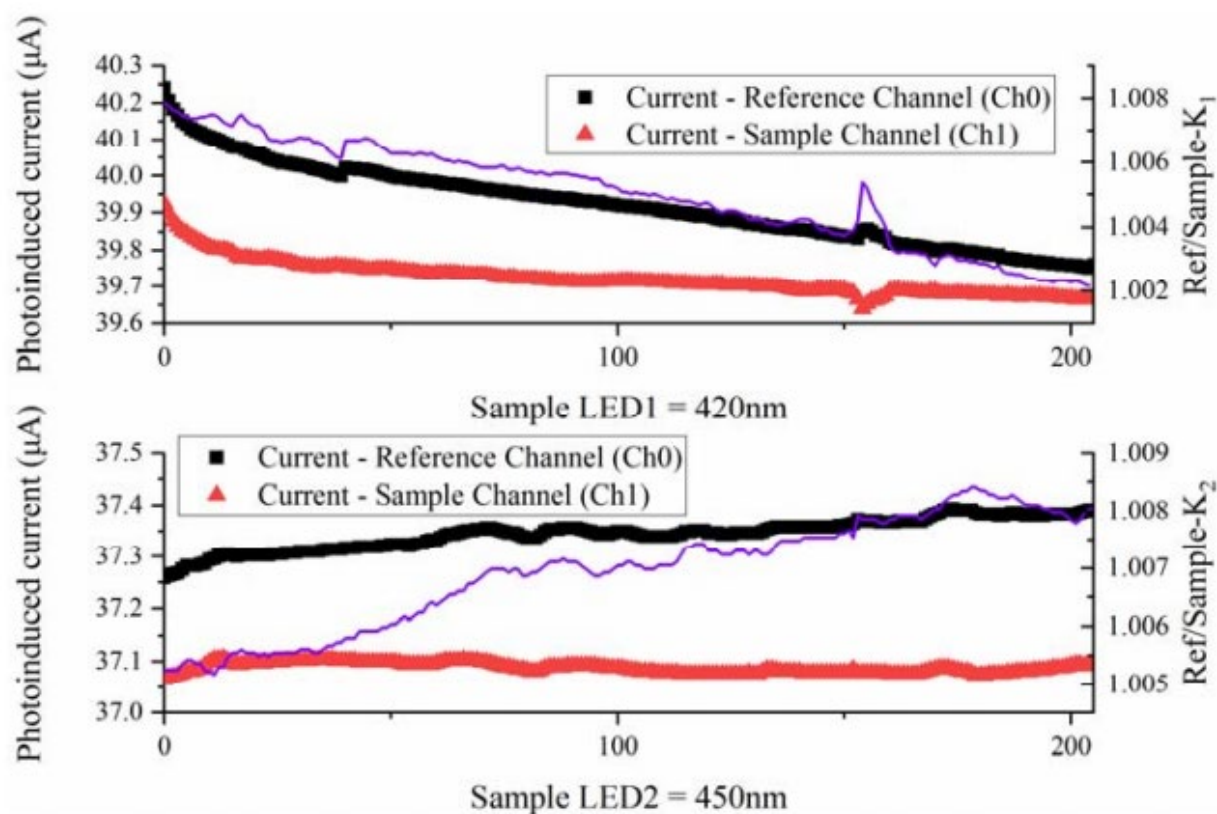


Рис. 23 – зчитування коефіцієнта корекції на двох довжинах хвиль.

## Реагенти

Всі хімічні реагенти, використані в цьому експерименті, були придбані у Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd. (Шанхай, Китай). Чистота реагентів була принаймні аналітичною. Щойно деіонізована вода використовувалась як загальний розчинник.

### Розчин сульфамату амонію

Розчин сульфамату амонію (20 г / л) отримували розчиненням 2,0 г сульфамату амонію ( $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ ) у 100 мл розчину оцтової кислоти (1 + 4). Ми добре струсили змішаний розчин, щоб він повністю розчинився.

### Розчин тимол – етанол

Розчин тимол-етанолу (5 г / л) готували додаванням 0,5 г тимолу ( $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ ) до 100 мл абсолютного етанолу. Ми добре струсили змішаний розчин, щоб він повністю розчинився.

### Розчин сульфату срібла – сірчаної кислоти

Розчин сульфату-сірчаної кислоти срібла (10 г / л) отримували розчиненням 1,0 г сульфату срібла ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) у 100 мл сірчаної кислоти (стандартна щільність, 1,84 г / мл). Приготовлений розчин зберігали в темряві при кімнатній температурі.

### Стандартний розчин нітратного азоту

Стандартний розчин  $\text{NO}_3\text{-N}$  ( $\rho(\text{NO}_3\text{-N}) = 1 \text{ г / л}$ ) готували шляхом розчинення 6,071 г нітрату натрію ( $\text{NaNO}_3$ ) в 1000 мл свіжодеіонізованої води. Нітрат натрію потрібно було висушити при 105–110 °C за годину наперед. Ми додали до нього 2 мл хлороформу для консервації. Робочий розчин  $\text{NO}_3\text{-N}$  ( $\rho(\text{NO}_3\text{-N}) = 10 \text{ мг / л}$ ) виготовляли щодня шляхом піпетування 5,00 мл стандартного розчину в 500 мл деіонізованої води.

### Базові процедури

1,0 мл відфільтрованих зразків води відбирали в сухі 50 мл колориметричні пробірки. Розчин сульфамату амонію (0,1 мл) додавали в колориметричну пробірку, добре струшували та інкубували протягом 5 хв. Ми обережно опустили 0,2 мл розчину тимол-етанолу у вищезгадані розчини вздовж центру колориметричної пробірки, потім збовтували і піпетували 2 мл розчину сульфату сірчано-сірчаної кислоти в колориметричну пробірку, інкубували протягом 5 хв. Нарешті, ми додали 8 мл деіонізованої води, перемішали рівномірно, а потім капнули 9 мл розчину гідроксиду амонію (стандартна щільність, 0,88 г / мл), щоб викликати молекулярну перебудову

сполук. Тепер осад хлориду срібла розчиняється. Ми додали деіонізовану воду до 25 мл колориметричної пробірки і рівномірно перемішали.

В експерименті інтерференція хлорид-іонів була усунена сульфатом срібла, і осад хлориду срібла утворився і розчинився у аміачній воді з утворенням комплексу. Сульфамат амонію усував перешкоди співіснуванню нітритного азоту.

Ми взяли дві пластмасові ємності із закритою кришкою розміром 1 см, одну як еталонний контейнер для заповнення порожнього розчину (свіжодеіонізованої води), а інший як контейнер для зразків для заповнення зразка або стандартних розчинів. Через значення послідовності поглинання на довжині хвилі 420 нм та 450 нм ми побудували рівняння регресії та отримали вміст нітратного азоту у зразках.

У таблиці 5 наведено опис параметрів традиційної моделі та запропонованої моделі. Типовою функціональною моделлю була модель лінійної функції, записана в матриці.

$$y = b_0 t + b_1 \quad (7)$$

$$\min_{b_0, b_1} \left\| \begin{pmatrix} 1 & t_1 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & t_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} \right\|_2 = \min_b \|Ab - Y\|_2 \quad (8)$$

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}, b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{t}, \bar{t} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_i \quad (9)$$

Таблиця 5 – Опис параметрів традиційної моделі та запропонованої моделі

Символи	Традиційна модель	Запропонована модель
$t_1, \dots, t_n$	$t_n = x_n$	$t_n = \lg x_n$
$y_1, \dots, y_n$	$y_n = \log VR420(n) / K1VS420(n)$	$y_n = \log m_n$
$b_0, b_1$	$b_0, b_1$	$b_0 = \beta, b_1 = \log \alpha$

$K_1$ , коефіцієнт калібрування світлового потоку LED1;  $VS420(n)$ , вихідна напруга каналу зразка при вимірюванні  $n$ -го стандартного розчину;  $VR420(n)$ , вихідна напруга опорного каналу при вимірюванні  $n$ -го стандартного розчину;  $M_n$ , процедура розрахунку показана у рівнянні (4);  $x_n$ , концентрація  $n$ -го стандартного розчину.

### 2.3 Результати розділу

Ми взяли сім колориметричних пробірок з додаванням 0, 0,05, 0,10, 0,30, 0,50, 0,70 та 1,00 мл робочих розчинів  $NO_3-N$  і розбавили їх до 1 мл свіжою деіонізованою водою. Ми послідовно додавали реакційні реагенти та вимірювали поглинання кінцевих кольорових розчинів. Пластикові кювети, наповнені кольоровими розчинами, потрібно обережно струшувати, щоб видалити з розчину бульбашки, а зовнішню поверхню кювет також потрібно підтримувати в чистоті. На рисунку 24 показані калібрувальні криві, отримані традиційною моделлю та запропонованою моделлю. Розрахунок змінної  $M$  базується на рівнянні (4). Результат регресії  $\text{Log}M = 0.9085 \times \text{Log}X - 0.6002$  може бути перетворений на розрахункову модель нітратного азоту, яка дорівнює  $X = 4,577 \times M^{1.101}$ . Похибка запропонованого методу дорівнює 0,9085, що в 25 разів перевищує традиційний спосіб. Запропонований метод приймає функцію  $(A_p + 1 / A_s + 1)$  для кількісної оцінки нітратного азоту, що



змінює квантовану форму однієї змінної ( $A_p$ ), а ефективність буфера покращує чутливість аналізу.

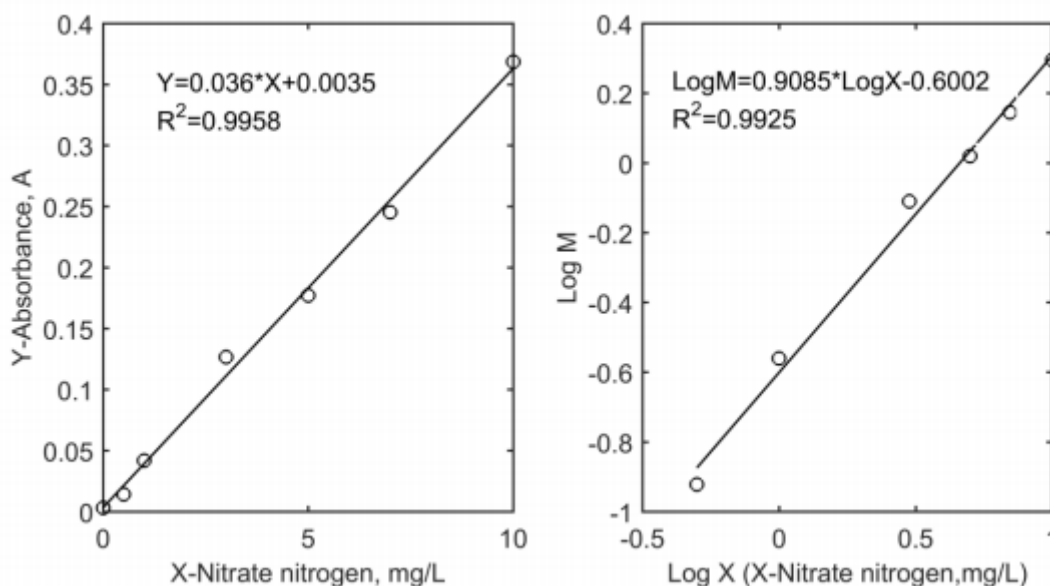


Рис. 24 – традиційна крива моделі та крива нової моделі

Для розрахунку межі виявлення (LOD) двох методів виявлення ми наповнили ємність для зразків робочим розчином 0 мг / л  $\text{NO}_3\text{-N}$ . Сто точок даних реєстрували безперервно, як показано рисунку 25, і використовували для обчислення значення стандартного відхилення. Межа виявлення методу, оцінена як три рази більше стандартних відхилень заготовки, становила 0.036 мг/Л. Процедури обчислення такі:  $\text{LOD} = 4,577 \times (3 \times \text{Sd} / \text{K})$  1,101, де Sd - стандартне відхилення значення порожнього сигналу M, а K - нахил калібрувальної кривої перетворювача ( $\text{Sd} = 0,012299$ ,  $\text{K} = 0,9085$ ). Результат трохи нижчий, ніж у традиційного методу ( 0.085 мг/Л).

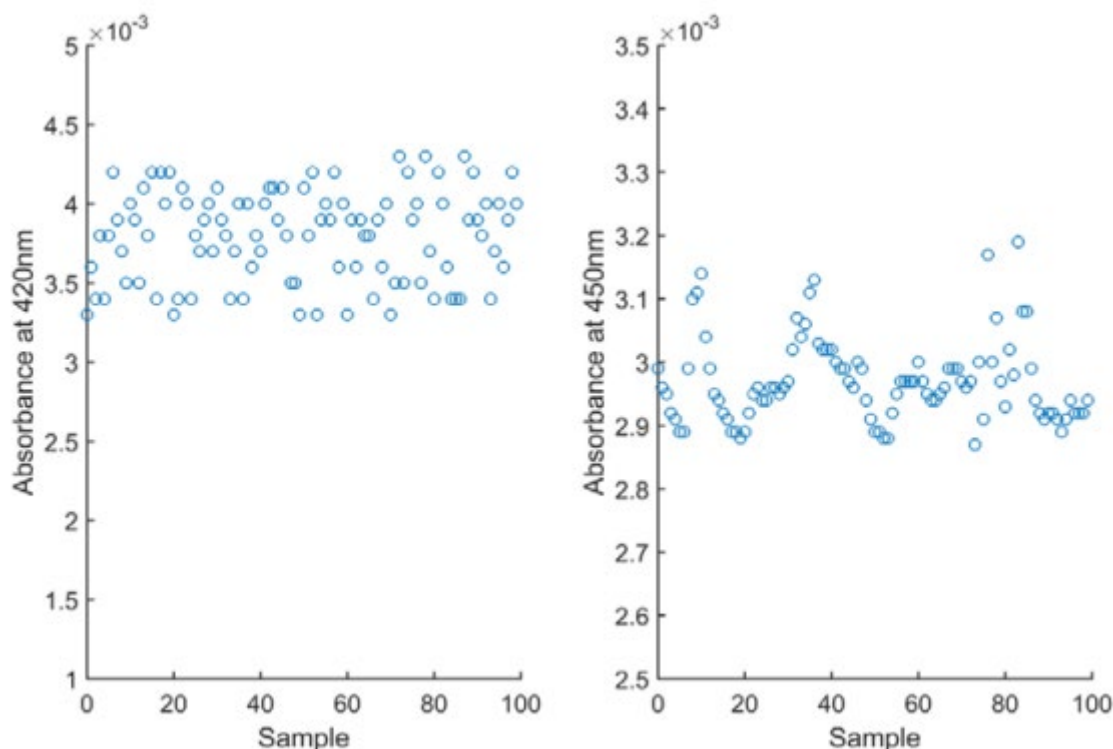


Рис. 25 – поглинання порожнього робочого розчину при 420 нм та 450 нм.

Повторюваність вимірювань відноситься до варіацій повторних вимірювань, проведених на одному і тому ж предметі за однакових умов [33]. Запропонований метод тесту на відтворюваність проводили 100 разів з робочим розчином 10 мг / л  $\text{NO}_3\text{-N}$ . Інтервал вибірки становив 1 с. Значення запису були показані на рисунку 26. Усі точки даних коливалися в межах 9,89–9,94 мг / л. Помилка становила приблизно 0,1 мг / л від стандартного значення 10 мг / л. Цей ефект головним чином залежав від точності математичної моделі і не мав нічого спільного з роботою самого приладу. Відносне стандартне відхилення (ВСВ) становило 1,34%. Чим менше значення ВСВ, тим концентрованіші дані вимірювань датчика. Результати показують, що перетворювач має високу повторюваність.

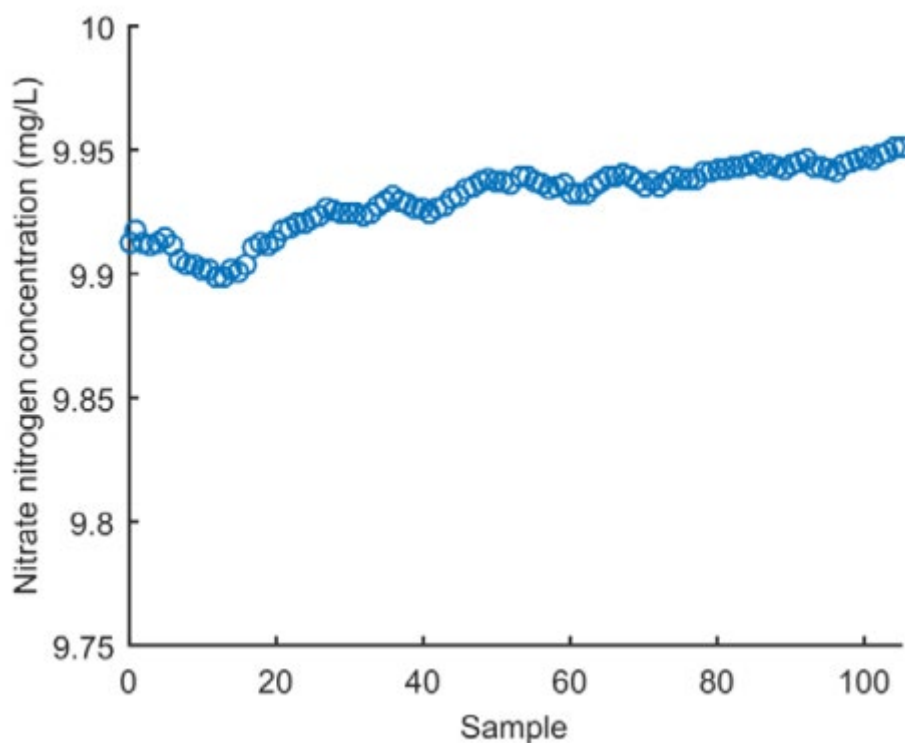


Рис. 26 – повторюваність вимірювань

Коли перетворювач використовується в зовнішньому середовищі, слід враховувати дрейф температури датчика. Проаналізувавши процес виготовлення та вимірювання датчика, ми виявили, що наступні аспекти можуть впливати на температурні характеристики приладу: електронні компоненти, світлодіоди, фотодіоди та молекулярний рух у розчині. Пристосованість датчика до середовища оцінювали за кількома визначеннями робочого розчину  $\text{NO}_3\text{-N}$  10 мг / л при п'яти різних температурах. Ми одночасно поміщаємо пластикові кювети та пристрій перетворювача в тест-камеру з високою низькою температурою. Температури випробувальної камери по черзі встановлювали на рівні 20 ° C, 25 ° C, 30 ° C, 35 ° C і 40 ° C. Ми тримали одну годину в кожній температурі і закінчували всі вимірювання протягом 6 годин. Щоб уникнути поверхневої конденсації фотодіодів, світлодіодів, роздільника оптичного променя та пластикових кювет, необхідно було контролювати відносну вологість експериментального середовища в тестовій камері нижче 20%. Виміряні послідовності даних були показані на

рисунку 27. За результатами випробувань ми спостерігали, що обидва методи зазнали коливань даних зі збільшенням температури. Однак запропонований метод сприяв найменшому відносному стандартному відхиленню (традиційний метод: 8,00%, новий метод: 2,72%). Експеримент довів, що новий метод має скориговану функцію до умов експлуатації.

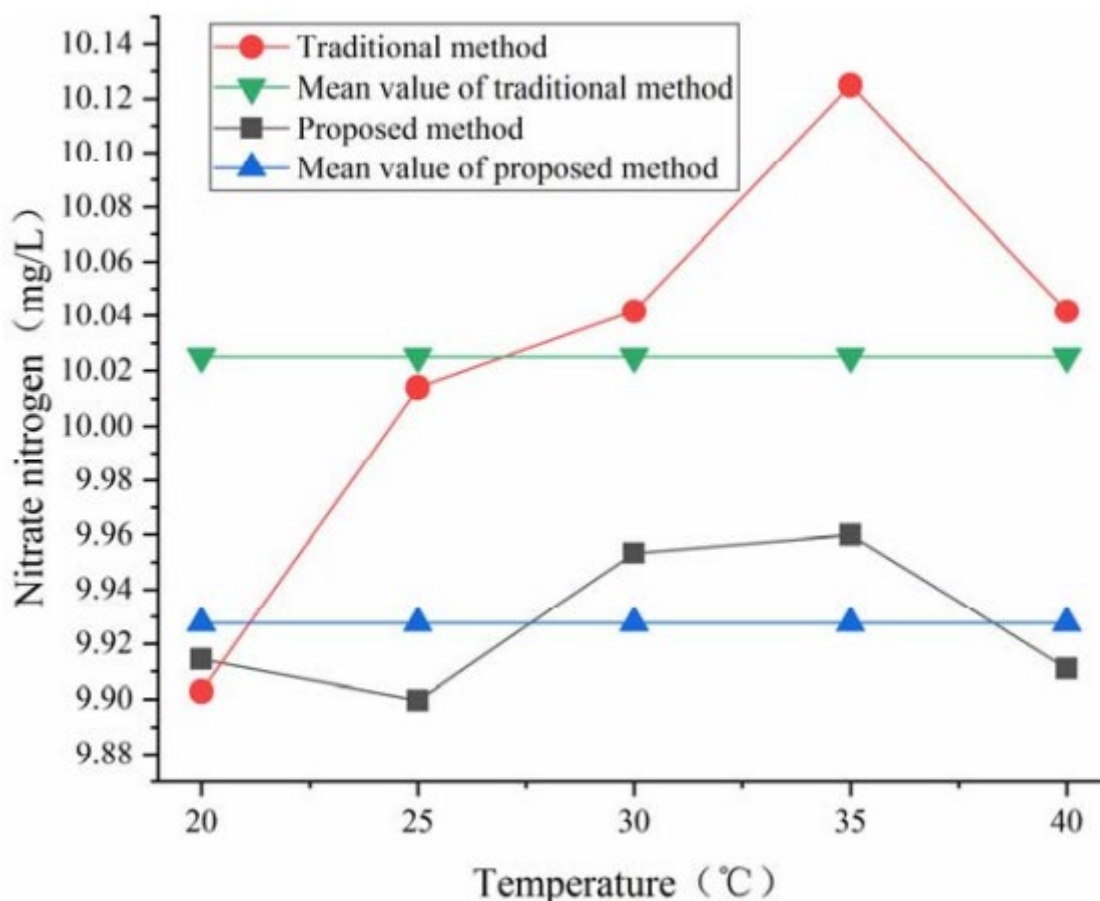


Рис. 27 – випробування пристосованості при різних температурах

### 3. РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ

Цифровізація настільки торкнулася галузі освіти, що тепер основною компетенцією навіть, здавалося б, такої виробничої професії, як токар, є цифрова, оскільки сучасні верстати з електронним управлінням передбачають не тільки роботу руками, а й налаштування з використанням програмного керування, яке, як правило, здійснюється англійською мовою.

Цифрові лабораторії використовуються в навчальному процесі для практичних занять і лабораторних дослідів на уроках природничо-наукового циклу, для організації дослідних практикумів, навчальних дослідницьких проектів, як в класі, так і в похідних умовах. Вони забезпечують автоматизований збір і обробку даних, дозволяють відображати хід експерименту у вигляді графіків, таблиць, показань при-борів. Результати експериментів можуть зберігатися в реальному часі і аналізуватися згодом.

#### 3.1. ОПИС ІДЕЇ

Таблиця 3.1. Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Створення датчиків для цифрової лабораторії	1. Наукові дослідження	Проведення наукових досліджень різного роду
	2. Медицина	Проведення медичних досліджень
	3. Навчання	Забезпечення практичних занять в навчальному процесі

Таблиця 3.2. Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко- економічні характеристи ки ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів			W (слабка сторона)	N (нейтральна)	S (сильна сторона)
		Мій зразок	Конкурент№1	Конкурент№2			
1.	Економічні	100 у.о.	200 у.о.	250 у.о.			+
2.	Призначення	Вимірювання кількості відповідних іонів в речовині	Вимірювання кількості відповідних іонів в речовині	Вимірювання кількості відповідних іонів в речовині		+	
4.	Технологічні	Потребує налаштування після виробництва	Потребує налаштування після виробництва	Потребує налаштування після виробництва		+	
5.	Ергономічні	Система зручна в користуванні та налаштуванні	Система зручна в користуванні та налаштуванні	Система зручна в користуванні та налаштуванні		+	
6.	Екологічності	Екологічний	Екологічний	Екологічний		+	
7.	Безпеки	Безпечний	Безпечний	Безпечний		+	

Конкурент 1: Датчик провідності від компанії «Vernier»

Конкурент 2: Нітрат-селективний електрод від компанії «Einstein»

### 3.2. ТЕХНОЛОГІЧНИЙ АУДИТ ІДЕЇ

ПРОЕКТУ Таблиця 3.3. Технологічна здійсненність ідеї

проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1.	Зменшення ціни для датчиків цифрових лабораторій	За допомогою добре проведених досліджень над зразками	В наявності	Доступні
2.	Зробити максимально доступним для використання	За допомогою якісних розроблених зразків	В наявності	Доступні

### 3.3. АНАЛІЗ РИНКОВИХ МОЖЛИВОСТЕЙ ЗАПУСКУ СТАРТАП-ПРОЕКТУ

Таблиця 3.4. Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	3
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	100 000
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Реєстрація фірми
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Є
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	150%

Ринок є привабливим для входження.

Таблиця 3.5. Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Необхідність здійснення навчального процесу	Лабораторії, медичні заклади, освітні заклади	Поведінку формують ціни та новизна	Надійність, безпечність, компактність, легкість в користуванні

Таблиця 3.6. Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Конкуренція	Компанії, які займаються розробками в цій сфері вже зарекомендували себе	Новий підхід до впровадження технології, легкість в користуванні порівняно з конкурентами
2.	Технології	Для виробництва сенсорів потрібне технологічне обладнання	Укладання договору із оптовими виробниками, можливо із закордонними
3.	Наявність кваліфікованого персоналу	Продукт є новим, з точки зору технологій, потрібні люди з навичками	Пошук людей з науково-дослідницьких інститутів, проведення відбору



Таблиця 3.7. Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Попит	Шлях покращення стану та технології виробу дозволить зацікавити більше потенційних клієнтів	Якісна реклама продукту, просування в інтернеті
3	Конкуренція	Спонукає робити більш якісний товар за дешевшу ціну	Вдосконалення технології приладу, пошук необхідного обладнання

Таблиця 3.8. Ступеневий аналіз конкуренції ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Тип конкуренції: - олігополія	На світовому ринку є певна кількість фірм, але є лідери	Зробити властивості пристрою унікальними
2. Рівень конкурентної боротьби: - національний	Зацікавленість по всьому світу	Шукати способи виходження на світовий ринок
3. Галузева ознака: - міжгалузева	Пристрій може використовуватись в різних сферах діяльності	Впровадження продукту в кожную потенціальну сферу діяльності
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-родова	Конкуренція виникає між товарами у яких схожі задачі	Покращення зручності та якості пристрою
5. За характером конкурентних переваг: - цінова	Робимо товар більш якісним, але дешевшим	Зменшення собівартості
6. Інтенсивність: - марочна	Бренд має вагоме значення	Рекламою показати що товар заслуговує уваги

Таблиця 3.9. Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

Складові аналізу	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
	Einstein, Vernier	Немає	Товар продається безпосередньо розробникам	Вимоги до якості продукту	Немає замінників
Висновки:	Конкуренти вже напрацювали клієнтську базу	Немає	Не диктують умови	Товар повинен бути якісним та привабливим за ціною	Немає обмежень

Необхідне залучення кваліфікованих спеціалістів для розвинення проекту до універсального, якісного, простого у використанні та привабливого за ціною рівня.

Таблиця 3.10. Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1.	Якість і надійність продукту	Продукт має бути виконаний якісніше, ніж у конкурентів
2.	Зручність та легкість використання	Створення інтуїтивного інтерфейсу з користувачем

Продовження таблиці 3.10.

3.	Економічність	Зробити ціну максимально привабливою
4	Наукові ресурси	Наявність кваліфікованих кадрів для вдосконалення проекту

Таблиця 3.11. Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг конкурентів у порівнянні						
			-3	-2	-1	0	1	2	3
1.	Ступень задоволення користувачів	18		+					
2.	Економічний показник	18			+				
3.	Наявність ресурсів для розвитку	16						+	
4.	Якість та надійність розробки	14				+			

Таблиця 3.12. SWOT- аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: економічна сторона питання	Слабкі сторони: нестача ресурсів та спеціальних знань для глобального виробництва
Можливості: знижувати собівартість, розвивати бренд продукту, покращувати якість	Загрози: необхідність кваліфікованих кадрів та спеціальних знань

Таблиця 3.13. Альтернативи ринкового впровадження  
стартап- проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Пошук необхідних ресурсів, пошук інвесторів проекту, створення реклами проекту	70%	2 роки
2.	Створення бізнес моделі, вивчення поведінки споживачів, аналіз поведінки конкурентів, аналіз ринку	90%	1 рік

Більш об'єктивною є альтернатива 2.

### 3.4. РОЗРОБЛЕННЯ РИНКОВОЇ СТРАТЕГІЇ

ПРОЕКТУ Таблиця 3.14. Вибір цільових груп потенційних

№ п/п	споживачів Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1.	Державні підприємства	Готові	Високий	Низька	Середня
2.	Приватні компанії	Готові	Середній	Середня	Середня
Які цільові групи обрано: 2					

Таблиця 3.15. Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку
1.	1	За рахунок надання товару унікальних принципових властивостей, товар стає унікальним порівняно з конкурентами	Адаптація до нових умов	Стратегія диференціації.

Таблиця 3.16. Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопроходцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
1.	Ні	Забирати існуючих у конкурентів	Так, призначення, якісні показники	Наслідування лідера

Таблиця 3.17. Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап-проекту	Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1.	Датчик для навчально-цифрової лабораторії	Стратегія лідерства на витратах	Низька собівартість, зручність користування	Зручність, Ціна/Якість, Інновації

### 3.5. РОЗРОБЛЕННЯ МАРКЕТИНГОВОЇ ПРОГРАМИ СТАРТАП-ПРОЕКТУ

Таблиця 3.18. Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар\технологія	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1.	Зручний інтерфейс для користувача	Простота, легкість	Якість, привабливість
2	Якість продукту	Точні показники	Надійність та простота реалізації

Таблиця 3.19. Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові
I. Товар за задумом	Датчик нітратів для навчально-цифрової лабораторії
	Якість: відповідає стандартам аналогів
	Пакування: -
	Марка: -
III. Товар із підкріпленням	До продажу: гарантія
	Після продажу: технічна підтримка
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: Патентування	

Таблиця 3.20. Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товари- замінники	Рівень цін на товари- аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
	-	50-130 у.о.	10 000 у.о. і вище	30-170 у.о. в місяць

Таблиця 3.21. Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
1	Замовлення товару через сайт, або через розробників	Контакт із замовником, інформування, зберігання	Канал першого рівня.	Збут виконується виробником

Таблиця 3.22. Концепція маркетингових комунікацій

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
	Використання для визначення рівня концентрації речовини	Прямі – від виробника до клієнта, через інтернет	Приваблива ціна, низька собівартість, якість, приємний інтерфейс	Демонстрація можливостей та переваг товару, пояснення у потрібності для користувача	Обґрунтування засноване на вигоді, зручності, вмотивованості

### 3.6. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

Спостерігається можливість ринкової комерціалізації проекту через наявний попит на сенсорні структури та системи.

Ринок має своїх лідерів та основних виробників, але вдосконалення формули та технології потребує кожний продукт. Із вдосконаленням технології зросте і попит на даний продукт, що і може дати можливість заволодіти цільовою аудиторією.

Продукт має унікальні властивості та характеристики, тому обрано стратегію диференціації.

Таким чином, незважаючи на те, що цифрові лабораторії достатньо масово представлені на освітньому ринку навчального обладнання, обсяги використання таких комплексів в школі не достатні. Причинами даної ситуації є складність роботи з обладнанням і його дороговизна, а також недостатня кількість методичної літератури і вказівок щодо практичного застосування таких технологій в рамках навчального процесу.



## 4.

**ВИСНОВКИ**

Таким чином, був розроблений новий підхід до точного виявлення у складній аквакультурній воді, який базувався на хромогенному принципі похідних нітратного азоту. У методі додавання сульфамату амонію та сульфату срібла усувало взаємодію співіснуючих іонів нітритів та хлоридів. Використовуючи модульовані світлодіоди та синхронний детектор, а не постійне джерело постійного струму, ми усунули помилки вимірювання через зовнішнє освітлення та низькочастотні шуми та забезпечили більш високу точність. Порівняно з джерелом галоген-вольфрамової лампи та вбудованим настільним спектрофотометром, модульоване джерело мало кращу температурну стабільність та довший термін служби. Портативний пристрій живився від акумуляторів і не містив промислових втручань у електроенергію.

Ще однією перевагою ручного пристрою була функція корекції навколишнього середовища. При використанні для вимірювання в польових умовах калібрувальну криву не потрібно повторно вибудовувати. Експерименти показали, що перетворювач має вищу чутливість і нижчу межу виявлення, ніж традиційний одноелементний метод. Точність та швидкість відновлення зразка можуть відповідати вимогам аналізу звичайних та мікрозамірів. Крім того, ця недорога апаратна платформа буде застосована до більшої кількості інструментів хімічного аналізу та моніторингу довкілля. Користувачам потрібно лише змінити світлодіоди первинно-вторинної довжини хвилі відповідно до характеристик поглинання хроматичної рідини. Оптичний вимірювальний модуль, розроблений у цій роботі, також може бути розширений до автоматичного аналізатора.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. . Офіційний сайт компанії einstein. — Режим доступу до ресурсу: <https://einsteinworld.com/>
2. Прайс-лист ДИДАКТИКА - навчальне обладнання — Режим доступу до ресурсу: <http://didactica.com.ua/index.php?ukey=pricelist>
3. Yunus Mohd Amri Md. Selective membrane for detecting nitrate based on planar electromagnetic sensors array. / Yunus Mohd Amri Md, Ibrahim Sallehuddin, Altowayti Wahid Ali Hamood, San, Goh Pei, Mukhopadhyay Subhas Chandra // Picataway, NJ : Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2015. pp. 1-6.
4. M.A.M. Yunus. Novel planar electromagnetic sensors for detection of nitrates and contamination in natural water sources / M.A.M. Yunus, S.C. Mukhopadhyay // IEEE Sens. J. – 2011, 11(6), p. 1440–1447.
5. A.S.M. Nor. Low-cost sensor array design optimization based on planar electromagnetic sensor design for detecting nitrate and sulphate./ A.S.M. Nor, M.A.M. Yunus, S.W. Nawawi, S. Ibrahim// IEEE Sens. J. – 2015, 15(1), p. 497–504.
6. M.A.M Yunus. Application of independent component analysis for estimating nitrate contamination in natural water sources using planar electromagnetic sensor./ Yunus MAM, Mukhopadhyay S., Punchihewa A. // Piscataway, NJ: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). 2011. p. 538-543.
7. M.A.M. Yunus Planar electromagnetic sensor based estimation of nitrate contamination in water sources using independent component analysis./ M.A.M. Yunus, S.C. Mukhopadhyay, S. Ibrahim // IEEE Sens. J. – 2012, 12(6), p. 2024–2034.
8. M.A.M. Yunus. Nitrate and sulfate estimations in water sources using a planar electromagnetic sensor array and artificial neural network method. / M.A.M.

- Yunus, A.S.M. Nor, M. Faramarzi, S. Ibrahim // *IEEE Sens. J.*, 2015, p. 497–504.
9. M.A.M. Yunus. The selection of novel planar electromagnetic sensors for the application of nitrate contamination detection, in *Smart Sensors for Real-Time Water Quality Monitoring* / M.A.M. Yunus, S.C. Mukhopadhyay, M. Rahman, N. Zahidin, S. Ibrahim // Springer, Berlin, 2013, pp. 171–195.
10. M.A.M. Yunus. The effect of temperature factor on the detection of nitrate based on planar electromagnetic sensor and independent component analysis, in *Smart Sensing Technology for Agriculture and Environmental Monitoring* / M.A.M. Yunus, S.C. Mukhopadhyay, A. Punchihewa, S. Ibrahim // Springer, Berlin, 2012, pp. 103–118.
11. X. Wang. Mechanism and experiment of planar electrode sensors in water pollutant measurement / X. Wang, Y. Wang, H. Leung, S.C. Mukhopadhyay, M. Tian, J. Zhou // *IEEE Trans. Instrum. Meas.* – 2015, 64(2), pp. 516–523.
12. A.V. Mamishev. Interdigital sensors and transducers / A.V. Mamishev, K. Sundara-Rajan, F. Yang, Y. Du, M. Zahn // *IEEE* 92(5) – 2004, 808–845.
13. M.E.E. Alahi. A temperature compensated smart nitratesensor for agricultural industry / M.E.E. Alahi, L. Xie, S. Mukhopadhyay, L. Burkitt // *IEEE Trans. Ind. Electron* – 2017, p. 7333–7341.
14. M.E.E. Alahi. A temperature compensated smart nitratesensor for agricultural industry / M.E.E. Alahi, L. Xie, S. Mukhopadhyay, L. Burkitt // *IEEE Trans. Ind. Electron* – 2017, p. 7345–7348.
15. B. Mahieux. Fiber-optic fluorescing sensors for nitrate and nitrite detection / B. Mahieux, M. Carré, M. Viriot, J // *Mar.* 4(1) – 1994, p. 7-10.
16. Шведене Н.В. Ионоселективные электроды./ Шведене Н.В. // Соросовский образовательный журнал. 1995. №5. Стр.60.
17. Никольский Б.П. Ионоселективные электроды / Никольский Б.П., Матерова Е.А. - Химия. 1980, стр. 48-67.
18. Р. Дарст. Ионселективные электроды. / Р. Дарст, А.А.Белюстина, В.П. Прозе// - Химия. 1980, стр. 67-80.
19. Лакшминараянах Н. Мембранные электроды/ Лакшминараянах

Н. // - Л.: Химия, 1979.- 360 с.

20. Корыта И. Ионоселективные электроды / Корыта И, Штулик К. М.// Мир. 1989

21. В. В. Егоров. Ионоселективные жидкостные электроды: проблемы описания и экспериментального определения селективности / В. В. Егоров //Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LII, №2

22. Hofmeister F. The Hofmeister series and protein-salt interactions / Hofmeister F. // Arch. Exp. Pathol. Pharmacol. 1888. 24. 247.

23. Leyzerovich N. Salicylate-selective membrane electrode based on tin(IV)-tetraphenylporphyrin / Leyzerovich N., Shvedene N., Blikova Yu., Tomilova L., Pletnev I. // Electroanalysis. 2001. V.13. P.246.

24. Chaniotakis N. Metal Phthalocyanine and Crown Ether–Based Membranes for the Potentiometric Determination of Phenylalanine Methyl Ester Using an Ion-Selective Electrode / Chaniotakis N., Park S., Meyerhoff M. // Anal. Chem. 1989. V.61. P. 566.

25. Malinowska E. Electrochemical Properties of Membranes Based on Complexes Tetraphenylporphyrin–Ions of Group IIIB Metals (Al, Ga, In, Tl) / Malinowska E., Meyerhoff M.E. // Anal. Chim. Acta. 1995. V.1. P. 33.

26. Нитрат тестер «СОЭКС» // SOEKS Нитрат тестер «СОЭКС» — Режим доступа до ресурсу: [https://soeks.ru/catalog/soeks\\_nitrat\\_tester\\_2](https://soeks.ru/catalog/soeks_nitrat_tester_2)

27. Нитратомер - экспресс определение нитратов в овощах и фруктах.— Режим доступа до ресурсу: <https://www.exler.ru/likbez/nitratomery-dlya-produktov-poleznoe-ustrojstvo-ili-fuflometr.htm>

28. M. Donner. Fiber-optic fluorescing sensors for nitrate and nitrite detection. / M. Donner, J. Fluoresc. // Anal. Instrum. 1994, 4(1), 7–10.

29. Gao H.W. Analysis of suspended liquid by multi-wavelength spectrophotometry. / Gao H.W. // Anal. Instrum. 1992, 2, p.47–52.

30. Bajwa, N. Piezoresistive measurement of Swine H1N1 hemagglutinin peptide binding with microcantilever arrays / Bajwa, N., Maldonado, C.J., Thundat, T., Passian, A. // AIP Adv. 2014, 4, 037118.

31. Passian, A. Dynamics of self-driven microcantilevers Muralidharan / Passian, A., G.; Kouchekian, S.; Mehta, A.; Cherian, S.; Ferrell, T.L.; Thundat, T. J. // Appl. Phys. 2002, 91, p. 4693–4700.
32. Passian A. Manipulation of microcantilever oscillations Muralidharan / Passian A., G. Mehta, A., Simpson, H., Ferrell, T.L., Thundat, T. // Ultramicroscopy 2003, 97, p. 391–399.
33. Bartlett J.W. Analysis of measurement errors in continuous variables / Bartlett J.W., Frost J. // Ultrasound Obstet. Gynecol. 2008, 31, p. 466–475.